

Bibliographic Fields

Document Identity

| | |
|--------------------------------|--|
| (19)【発行国】 | (19) [Publication Office] |
| 日本国特許庁 (JP) | Japan Patent Office (JP) |
| (12)【公報種別】 | (12) [Kind of Document] |
| 公開特許公報 (A) | Unexamined Patent Publication (A) |
| (11)【公開番号】 | (11) [Publication Number of Unexamined Application] |
| 特開2002-145609 (P2002-145609 A) | Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 145609 (P2002 - 145609A) |
| (43)【公開日】 | (43) [Publication Date of Unexamined Application] |
| 平成14年5月22日 (2002. 5. 22) | Heisei 14 year May 22 day (2002.5 . 22) |

Public Availability

| | |
|--------------------------|---|
| (43)【公開日】 | (43) [Publication Date of Unexamined Application] |
| 平成14年5月22日 (2002. 5. 22) | Heisei 14 year May 22 day (2002.5 . 22) |

Technical

| | |
|--------------------------------------|---|
| (54)【発明の名称】 | (54) [Title of Invention] |
| シリカ微粒子分散液の製造方法 | MANUFACTURING METHOD OF SILICA FINE PARTICLE DISPERSED LIQUID |
| (51)【国際特許分類第 7 版】 | (51) [International Patent Classification, 7th Edition] |
| C01B 33/141 | C01B 33/141 |
| B41M 5/00 | B41M 5/00 |
| C09D 1/00 | C09D 1/00 |
| 【FI】 | [FI] |
| C01B 33/141 | C01B 33/141 |
| B41M 5/00 B | B41M 5/00 B |
| C09D 1/00 | C09D 1/00 |
| 【請求項の数】 | [Number of Claims] |
| 10 | 10 |
| 【出願形態】 | [Form of Application] |
| OL | OL |
| 【全頁数】 | [Number of Pages in Document] |
| 13 | 13 |
| 【テーマコード(参考)】 | [Theme Code (For Reference)] |
| 2H0864G0724J038 | 2 H0864G0724J038 |
| 【F ターム(参考)】 | [F Term (For Reference)] |
| 2H086 BA02 BA33 BA41 BA48 4G072 AA28 | 2 H086 BA 02 BA 33 BA 41 BA 48 4G072 AA28 BB05 |

JP2002145609A

2002-5-22

BB05 CC01 EE01 GG03 HH21 HH30 JJ11
KK03 LL09 MM26 PP02 TT05 TT08 TT09
UU25 4J038 AA011 HA446 LA02 LA07 MA02
MA08 MA10 MA14 NA01 PB11 PC10

CC01 EE01 GG03 HH21 HH30 JJ11 KK03 LL09 MM26
PP02 TT05 TT08 TT09 UU25 4J038 AA011 HA446 LA02
LA07 MA02 MA08 MA10 MA14 NA01 PB11 PC 10

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2000-336356(P2000-336356)

Japan Patent Application 2000 - 336356 (P2000 - 336356)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成12年11月2日(2000. 11. 2)

2000 November 2 days (2000.11 . 2)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000122298

000122298

【氏名又は名称】

[Name]

王子製紙株式会社

OJI PAPER CO. LTD. (DB 69-053-6164)

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区銀座4丁目7番5号

Tokyo Prefecture Chuo-ku Ginza 4-7-1

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

野口 哲朗

Noguchi Tetsuro

【住所又は居所】

[Address]

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙
株式会社東雲研究センター内

Inside of Tokyo Prefecture Koto-ku Shinonome 1-10-6 Oji
Paper Co. Ltd. (DB 69-053-6164) Shinonome research center

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

田尻 耕三

Tajiri Kozo

【住所又は居所】

[Address]

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙
株式会社東雲研究センター内

Inside of Tokyo Prefecture Koto-ku Shinonome 1-10-6 Oji
Paper Co. Ltd. (DB 69-053-6164) Shinonome research center

Agents

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】

[Identification Number]

100078503

100078503

【弁理士】

【氏名又は名称】

中本 宏（外2名）

Abstract

(57)【要約】

【課題】

一次粒子が凝集している微細で多孔質な二次粒子が水中にコロイド状に分散しているシリカ微粒子分散液とその製造方法を提供する。

【解決手段】

活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによってシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、次に該懸濁液にアルカリの存在下に活性ケイ酸を含有する水溶液及び/又はアルコキシシランを少量ずつ添加して懸濁液中のシリカ微粒子を成長させた後、該懸濁液を湿式粉碎することを特徴とするシリカ微粒子分散液の製造方法。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによってシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、次に該懸濁液にアルカリの存在下に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ添加して懸濁液中のシリカ微粒子を成長させた後、該懸濁液を湿式粉碎することを特徴とするシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項2】

前記活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液の加熱は、活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種を少量ずつ熱水に対して添加するか、もしくは活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種を含有する水溶液を加熱することによって行われることを特徴とする、請求項1記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項3】

[Patent Attorney]

[Name]

Nakamoto Hiroshi (2 others)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

silica fine particle dispersed liquid and manufacturing method which with fine where primary particle has cohered porous secondary particle is dispersed to colloidal inunderwater are offered.

[Means to Solve the Problems]

At a time trace adding aqueous solution and/or alkoxysilane which forms suspension which includes agglomerate which consists of silica fine particle aqueous solution which contains at least 1 kind which is chosen from active silicic acid and alkoxysilane is heated with in said suspension contains active silicic acid next under existing of alkali, silica fine particle in suspension after growing, manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which wet milling does said suspension and makes feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

At a time trace adding at least 1 kind which is chosen from aqueous solution and alkoxysilane which form suspension which includes agglomerate which consists of silica fine particle it heats aqueous solution which contains at least 1 kind being chosen from active silicic acid and alkoxysilane with in said suspension contain active silicic acid next under existing of alkali, silica fine particle in the suspension after growing, manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which wet milling does said suspension and makes feature

[Claim 2]

Does heating aqueous solution which contains at least 1 kind which is chosen from aforementioned active silicic acid and alkoxysilane add at least 1 kind which is chosen from aqueous solution and alkoxysilane which contain active silicic acid at a time the trace vis-a-vis hot water?, It is done or aqueous solution which contains at least one kind which is chosen from active silicic acid and alkoxysilane is heated by manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which it makes feature, states in Claim 1

[Claim 3]

前記シリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液中のシリカ微粒子の成長は、該懸濁液にアルカリを添加した後活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも一種を少量ずつ添加するか、該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種とアルカリとの混合物を少量ずつ添加するか、もしくは該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種とアルカリとを少量ずつ別々に同時に添加することによって行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項 4】

前記シリカ微粒子の成長を行う前のシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液の形成が、アルキルアンモニウム塩の存在下で行われることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項 5】

アルキルアンモニウム塩がテトラメチルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 4 記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項 6】

前記シリカ微粒子の成長を行う前の懸濁液中のシリカ凝集物の窒素吸着法による比表面積が $300\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔径が 100nm 以下の範囲の細孔容積が $0.4\text{ml/g} \sim 2.0\text{ml/g}$ であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項 7】

前記シリカ微粒子を成長させた後の懸濁液の湿式粉碎が、カチオン性樹脂を混合して行われることを特徴とする請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【請求項 8】

前記湿式粉碎後のシリカ微粒子の窒素吸着法による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $20\text{nm} \sim 700\text{nm}$ 、かつ細孔径が 100nm 以下の範囲の細孔容積が $0.5\text{ml/g} \sim 2.0\text{ml/g}$ である請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

Does growth of silica fine particle in suspension which includes agglomerate which consists of aforementioned silica fine particle after adding alkali to the said suspension, at a time trace adds at least one kind which is chosen from the aqueous solution and alkoxysilane which contain active silicic acid at a time trace add blend of at least 1 kind and alkali which are chosen from aqueous solution and alkoxysilane which contain active silicic acid in said suspension?, Or at least 1 kind and alkali which are chosen from aqueous solution and the alkoxysilane which contain active silicic acid in said suspension manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in Claim 1 or 2 which each trace separately simultaneously is done it adds by and makes feature

[Claim 4]

Before growing aforementioned silica fine particle, manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of Claim 1~3 where formation of suspension which includes agglomerate which consists of the silica fine particle, is done under existing of alkyl ammonium salt and makes feature

[Claim 5]

alkyl ammonium salt is tetramethyl ammonium salt and manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in Claim 4 which is made feature

[Claim 6]

Before growing aforementioned silica fine particle, specific surface area $300\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$, and the pore diameter pore volume of range of 100nm or less are $0.4\text{ml/g} \sim 2.0\text{ml/g}$ with nitrogen adsorption method of silica agglomerate in suspension and manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of Claim 1~5 which is made feature

[Claim 7]

manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of Claim 1~6 which wet milling of suspension after growing, mixing the cation resin, does aforementioned silica fine particle and makes feature

[Claim 8]

Description above with nitrogen adsorption method of silica fine particle after wet milling the specific surface area $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$, average secondary particle diameter $20\text{nm} \sim 700\text{nm}$, and pore diameter manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of Claim 1~7 where the pore volume of range of 100nm or less is $0.5\text{ml/g} \sim 2.0\text{ml/g}$

【請求項 9】

請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載された方法によって製造されたシリカ微粒子分散液。

【請求項 10】

請求項 9 記載のシリカ微粒子分散液を含有する塗工液が塗工されたインクジェット記録用シート。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ微粒子分散液とその製造方法に関するものであり、より詳細には、シリカの一次粒子が凝集して形成されている微細で多孔質な二次粒子が水中にコロイド状に分散しているシリカ微粒子分散液とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

コロイド状のシリカ微粒子分散液の製造方法に関しては、従来から粒子が安定に単分散したコロイダルシリカの製造方法について多くが知られている。

例えば米国特許第 2577484 号明細書には、ケイ酸ソーダの希釈水溶液をカチオン交換樹脂で処理して酸性の活性ケイ酸水溶液を調製し、この活性ケイ酸水溶液の一部に対しケイ酸ソーダをアルカリとして添加して安定化させて加熱重合することにより、シリカのシード粒子が単分散した液(シード液)を作り、アルカリ条件を保持しながら活性ケイ酸水溶液の残部(フィード液)をこれに徐々に添加してケイ酸を重合させ、コロイダルシリカの単分散粒子を成長させる方法が開示されている。

【0003】

単分散コロイダルシリカを製造する場合、工業的に最も多く使用される製造方法は上記のようなイオン交換樹脂法である。

この方法により、安価な工業製品である水ガラスを始めとするアルカリ金属ケイ酸塩を原料として、粒径を自由にコントロールしながら、かつ粒径分布がシャープなコロイダルシリカを製造することが可能となっている。

これらの方法で得られるコロイダルシリカは、そのほとんどが真球状粒子であり、各粒子が凝集

[Claim 9]

silica fine particle dispersed liquid which is produced with method which is stated in any one claim of Claim 1~8.

[Claim 10]

ink jet recording sheet. where paint which contains silica fine particle dispersed liquid which is stated in Claim 9 was painted

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention, being a silica fine particle dispersed liquid and something regarding the manufacturing method, in detail, primary particle of silica cohering, is silica fine particle dispersed liquid which with fine which is formed porous secondary particle is dispersed to colloidal in underwater and something regarding the manufacturing method.

[0002]

[Prior Art]

In regard to manufacturing method of silica fine particle dispersed liquid of colloidal, many are known concerning manufacturing method of colloidal silica which particle the monodisperse does from until recently in stability.

liquid (seed liquid) which, treating dilute aqueous solution of sodium silicate with cation exchange resin, manufactures active silicic acid aqueous solution of acidic in for example U.S. Patent 2577484 specification, sodium silicate adding as alkali, being stabilized vis-a-vis portion of this active silicic acid aqueous solution, by thermal polymerization doing, seed particle of silica monodisperse it does making, While keeping alkali conditions, adding remainder (feed liquid) of active silicic acid aqueous solution to this gradually, polymerizing silicic acid, method which grows has been disclosed monodisperse particle of colloidal silica.

[0003]

When monodisperse colloidal silica is produced, manufacturing method which is most used for industrially as description above is ion exchange resin method.

While controlling particle diameter freely with this method, with alkali metal silicate which begins water glass which is a inexpensive industrial product as starting material, at same time particle diameter distribution produces sharp colloidal silica has become possible.

As for colloidal silica which is acquired with these method, because most with perfect sphere particle, without each

することなく単分散しているため、乾燥状態では粒子が密に充填され、粒子間の空隙が非常に少ない構造をとる。

従って、これらコロイダルシリカの細孔容積は一般的には 0.5ml/g 未満である。

【0004】

一方、細孔容積の大きい多孔質シリカとしては湿式法で製造される含水非晶質シリカがある。

これはケイ酸アルカリ溶液に鉱酸を混合し、ゲル化あるいは沈降させた後湿式粉碎して得られるものである。

例えば、特開昭 55—116613 号公報には、ケイ酸アルカリ水溶液に対して 2 段に分けて酸添加を行い、反応後の溶液をろ過して水和ケイ酸の湿潤ケーキを得、該湿潤ケーキにせん断力又は振動を与えてスラリーとした後、噴霧乾燥することによって細孔容積 0.5ml/g 以上の含水ケイ酸非晶質シリカを得る方法が開示されている。

このような湿式法で得られるシリカは、一次粒子が凝集して二次粒子を形成しており、一次粒子間あるいは二次粒子間の空隙により一般に 0.5ml/g 以上の高い細孔容積を保持している。

しかしその粒子径が 1~20 μ m であることから、光の散乱度が高く、その分散液は一般に白濁し、バインダーとの混合塗膜を作成した場合にも、その塗膜は不透明となる。

また粉碎法により微細化するため粒度分布が広く、水分散液は静置により沈殿を生じコロイドとしての性質を示さない。

【0005】

上記の含水非晶質シリカを機械的手段で湿式粉碎処理する方法は、コロイド状シリカ微粒子の分散液を得る方法として公知である。

例えば特開平 9-286165 号公報には、合成無定型シリカに機械的手段で強い力を加えることにより、3nm~40nm の一次粒子が凝集してなる 10nm~300nm の二次粒子よりなるコロイド状シリカ微粒子の製造方法が開示されている。

【0006】

また、乾式法により得られるシリカを水中で機械

particle cohering monodisperse it has done, with dry state particle is filled, structure where empty gap between particle is very little is taken.

Therefore, pore volume of these colloidal silica is under 0.5 ml/g generally.

[0004]

On one hand, there is a containing water amorphous silica which is produced with wet method as the porous silica where pore volume is large.

It is something where this mixes mineral acid to alkali silicate solution, wet milling after gelation or settling does and is acquired.

To for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 55—116613 disclosure, dividing in 2 -stage vis-a-vis alkali silicate aqueous solution, it does acid addition, filters solution after reacting and obtains wetting cake of hydration silicic acid, gives shear force or vibration to said wetting cake and after making slurry, spray drying it does, method which obtains water containing silicic acid amorphous silica of pore volume 0.5 ml/g or greater with is disclosed.

silica which is acquired with this kind of wet method, primary particle cohering, forms secondary particle, keeps pore volume whose 0.5 ml/g or greater are high generally with empty gap between primary particle or between secondary particle.

But from fact that particle diameter is 1 - 20 μ m, degree of scattering of light is high, clouding does dispersion generally, when the mixed coating of binder was drawn up, coating becomes opaque.

In addition in order narrowing to do with milling method particle size distribution is wide, aqueous dispersion causes precipitation due to standing and does not show the property as colloid.

[0005]

Above-mentioned containing water amorphous silica wet milling is treated method which is the public knowledge with mechanical means as method which obtains dispersion of the colloidal silica fine particle.

primary particle of 3 nm~40 nm cohering by adding power which is strong in synthetic amorphous silica with mechanical means, manufacturing method of colloidal silica fine particle which consists of secondary particle of 10 nm~300 nm which become is disclosed in the for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-286165 disclosure.

[0006]

In addition, it is a public knowledge method which at

的に粉碎する方法もシリカの二次粒子が水中にコロイド状に分散した分散液を得る方法として公知である。

例えば、特公昭 59-169922 号公報には、揮発性珪素化合物を火焰中で高温分解する方法により、分散性・透明性に優れた乾式法シリカを提供する方法が記載されている。

乾式法シリカは嵩高い粉体であり、その水分分散液は湿式法シリカと比べると機械的に粉碎することが比較的容易である。

しかしながら、凝集した一次粒子間の結合が比較的弱いために、塗膜を作成する際に水の乾燥によりもたらされる、空隙間に働く強力な毛管力に対しては、凝集状態の破壊が起こり易く、塗膜にクラックが形成され易いなどの問題がある。

また、乾式法で一般に使用される揮発性珪素化合物、主に四塩化珪素は、水ガラスを始めとするアルカリ金属ケイ酸塩原料と比較して原料コストが高いという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、コロイド状のシリカ微粒子分散液及び製造方法を提供することにある、特に、シリカの一次粒子が凝集して形成された微細かつ多孔質な二次粒子が水中にコロイド状に分散した分散液であって、該分散液を含有する塗工液を形成した場合、乾燥によって多孔質でかつ透明度の高い塗膜を形成できるシリカ微粒子分散液とその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、活性ケイ酸水溶液を加熱することによって微細なシリカ微粒子の凝集物が懸濁した液を得、この懸濁液をシード液(種液)として、シード液中に含まれるシリカ微粒子を成長させ、その後、該懸濁液を湿式粉碎するという方法により上記のコロイド状のシリカ微粒子分散液を得ることができることを見いだした。

本発明は以下の各発明を包含する。

underwater is pulverized in mechanical silica which is acquired by dry method as method which obtains dispersion which secondary particle of silica disperses to the colloidal in underwater.

method which offers dry method silica which is superior in dispersibility * transparency the volatility silicon compound high temperature is disassembled with method which in flame, is stated in for example Japan Examined Patent Publication Sho 59-169922 disclosure .

dry method silica with bulky powder , when you compare with wet method silica, pulverizes aqueous dispersion is relatively easy in mechanical.

But, when because connection between primary particle which coheres is weak relatively, drawing up coating, destruction of agglomerated state is easy to happen vis-a-vis strong capillary force which is brought by drying water, works between empty gap, there is a or other problem which crack is easy to be formed by coating.

In addition, volatility silicon compound, which is used generally with the dry method mainly silicon tetrachloride had had deficiency that raw material cost is high by comparison with alkali metal silicate starting material which begins water glass.

【0007】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for objective of this invention, were silica fine particle dispersed liquid of the colloidal and thing which offers manufacturing method, when with dispersion which fine and porous secondary particle where especially, primary particle of silica cohered and was formed disperse to colloidal in underwater, paint which contains said dispersion was formed, With drying and it is a silica fine particle dispersed liquid which can form the coating where clarity is high and to offer manufacturing method with porous.

【0008】

[Means to Solve the Problems]

silica fine particle where as for these inventors as for result of repeating the diligent investigation, agglomerate of microscopic silica fine particle obtains liquid which suspension is done active silicic acid aqueous solution is heated with , is included in seed liquid the seed liquid (seed liquid) as this suspension, growing, after that, silica fine particle dispersed liquid of above-mentioned colloidal can be acquired discovered with method that wet milling does the said suspension.

this invention includes each invention below.

[0009]

(1) 活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種を含有する水溶液を加熱することによってシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、次に該懸濁液にアルカリの存在下に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種を少量ずつ添加して懸濁液中のシリカ微粒子を成長させた後、該懸濁液を湿式粉碎することと特徴とするシリカ微粒子分散液の製造方法。

[0010]

(2) 前記活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種を含有する水溶液の加熱は、活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種を少量ずつ熱水に対して添加するか、もしくは活性ケイ酸及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種を含有する水溶液を加熱することによって行われることを特徴とする、(1) 記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

[0011]

(3) 前記シリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液中のシリカ微粒子の成長は、該懸濁液にアルカリを添加した後活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種を少量ずつ添加するか、該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種とアルカリとの混合物を少量ずつ添加するか、もしくは該懸濁液に活性ケイ酸を含有する水溶液及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種とアルカリとを少量ずつ別々に同時に添加することによって行われることを特徴とする(1) 又は(2) に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

[0012]

(4) 前記シリカ微粒子の成長を行う前のシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液の形成が、アルキルアンモニウム塩の存在下で行われることを特徴とする(1)~(3) のいずれか 1 項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

(5) アルキルアンモニウム塩がテトラメチルアンモニウム塩であることを特徴とする(4) 記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

[0013]

[0009]

At a time trace adding at least 1 kind which is chosen from aqueous solution and alkoxysilane which form suspension which includes agglomerate which consists of silica fine particle it heats aqueous solution which contains at least 1 kind being chosen from (1) active silicic acid and alkoxysilane with in said suspension contain active silicic acid next under existing of alkali, silica fine particle in the suspension after growing, manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which wet milling does said suspension and makes feature

[0010]

Does heating aqueous solution which contains at least 1 kind which is chosen from (2) aforementioned active silicic acid and alkoxysilane add at least 1 kind which is chosen from aqueous solution and alkoxysilane which contain active silicic acid at a time trace vis-a-vis hot water?, It is done or aqueous solution which contains at least 1 kind which is chosen from active silicic acid and alkoxysilane is heated by manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which it makes feature, states in (1)

[0011]

Does growth of silica fine particle in suspension which includes agglomerate which consists of (3) aforementioned silica fine particle after adding alkali to the said suspension, at a time trace add at least 1 kind which is chosen from the aqueous solution and alkoxysilane which contain active silicic acid?, Is blend of at least 1 kind and alkali which are chosen from the aqueous solution and alkoxysilane which contain active silicic acid in said suspension added at a time trace?, Or at least 1 kind and alkali which are chosen from aqueous solution and the alkoxysilane which contain active silicic acid in said suspension manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in (1) or (2) which each the trace separately simultaneously is done it adds by and makes feature

[0012]

Before growing (4) aforementioned silica fine particle, formation of suspension which includes agglomerate which consists of silica fine particle, is done under existing of alkyl ammonium salt, it makes feature, (1) - manufacturing method. of the silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of (3)

(5) alkyl ammonium salt is tetramethyl ammonium salt and manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in (4) which is made feature

[0013]

(6) 前記シリカ微粒子の成長を行う前の懸濁液中のシリカ凝集物の窒素吸着法による比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、かつ細孔径が 100nm 以下の範囲の細孔容積が 0.4ml/g ~ 2.0ml/g であることを特徴とする(1)~(5)のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0014】

(7) 前記シリカ微粒子を成長させた後の懸濁液の湿式粉碎が、カチオン性樹脂を混合して行われることを特徴とする(1)~(6)のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0015】

(8) 前記湿式粉碎後のシリカ微粒子の窒素吸着法による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が 20nm ~ 700nm 、かつ細孔径が 100nm 以下の範囲の細孔容積が 0.5ml/g ~ 2.0ml/g である(1)~(7)のいずれか1項に記載のシリカ微粒子分散液の製造方法。

【0016】

(9) 前記(1)~(8)のいずれか1項に記載された方法によって製造されたシリカ微粒子分散液。

(10) 前記(9)に記載のシリカ微粒子分散液を含有する塗工液が塗工されたインクジェット記録用シート。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のシリカ微粒子分散液の製造方法では、最初にシリカ微粒子からなる凝集物を含む懸濁液を形成し、これをシード液(種液)として使用する。

このシード液調製工程において得られるシリカ微粒子凝集物は、活性ケイ酸の縮合反応によって生じる非常に微細なシリカの一次粒子(シード粒子)が凝集したものであり、凝集物中には内部空隙を保有する。

その物性としては窒素吸着法による比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔径が 100nm 以下の細孔容積が 0.4ml/g ~ 2.0ml/g であることが望ましい。

特に、シード液中のシリカ微粒子凝集物の細孔容積は、成長操作後のシリカ微粒子凝集物及びその湿式粉碎後の最終的なシリカ微粒子の細孔容積を直接的に決定するため、細孔容積

Before growing (6) aforementioned silica fine particle, specific surface area $300\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$, and pore diameter pore volume of range of 100nm or less are 0.4ml/g ~ 2.0ml/g with nitrogen adsorption method of silica agglomerate in suspension, it makes feature, (1) - manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of (5)

【0014】

wet milling of suspension after growing, mixing cation resin, you do, (7) aforementioned silica fine particle it makes feature, (1) - manufacturing method. of the silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of (6)

【0015】

specific surface area $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $400\text{m}^2/\text{g}$, average secondary particle diameter 20nm ~ 700nm , and pore diameter pore volume of range of 100nm or less are 0.5ml/g ~ 2.0ml/g with nitrogen adsorption method of silica fine particle after (8) description above wet milling, (1) - manufacturing method. of silica fine particle dispersed liquid which is stated in any one claim of (7)

【0016】

(9) description above (1) - silica fine particle dispersed liquid which is produced with method which is stated in any one claim of (8).

ink jet recording sheet. where paint which contains silica fine particle dispersed liquid which is stated in (10) aforementioned (9) was painted

【0017】

【Embodiment of the Invention】

With manufacturing method of silica fine particle dispersed liquid of this invention, it forms suspension which includes agglomerate which consists of silica fine particle first it uses this seed liquid (seed liquid) as.

silica fine particle agglomerate which is acquired in this seed liquid preparation step being something where the primary particle (seed particle) of microscopic silica coheres very it occurs with condensation reaction of the active silicic acid, possesses internal empty gap in agglomerate.

specific surface area $300\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$, pore diameter pore volume of 100nm or less are 0.4ml/g ~ 2.0ml/g with the nitrogen adsorption method as property, it is desirable.

Especially, pore volume of silica fine particle agglomerate in seed liquid, in order silica fine particle agglomerate after growth operating and to decide pore volume of final silica fine particle after its wet milling directly, is porosity of pore

0.5ml/g 以上の多孔性であることがさらに望ましい。

【0018】

また、シード液中のシリカ微粒子凝集物の濃度は、 SiO_2 換算濃度で 0.05 重量%以上であることが望ましい。

シード液中の SiO_2 換算濃度が 0.05 重量%未満であると、後のシリカ微粒子凝集物を成長させる過程で、新たな単分散状の粒子が発生することがあり、最終的に得られるシリカ微粒子分散液の細孔容積が減少することがある。

【0019】

上記のシード液を製造する方法としては二種類の方法が挙げられ、その第一の方法は、加熱した水に活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加する方法である。

本発明の第一の方法で用いられる活性ケイ酸水溶液は、例えばアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を水素型陽イオン交換樹脂でイオン交換処理して得られる pH4 以下の酸性のケイ酸水溶液をさす。

活性ケイ酸水溶液としては SiO_2 換算濃度として 1~6 重量%が好ましく、より好ましくは 2~5 重量%、かつ pH2~4 である活性ケイ酸水溶液が望ましい。

アルカリ金属ケイ酸塩としては、市販工業製品として入手できるものでよく、より好ましくは $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、M はアルカリ金属原子を表す。)モル比として 2~4 程度のナトリウム水ガラスを用いるのが好ましい。

【0020】

活性ケイ酸水溶液の SiO_2 換算濃度としては 1~6 重量%が望ましい。

SiO_2 換算濃度が 6 重量%を超える場合、イオン交換樹脂カラム塔内での溶液の増粘が著しくなり処理し難くなる恐れがある。

一方 SiO_2 換算濃度が 1 重量%以下の場合、反応液中の水分量が増大し、生産効率が低下する。

【0021】

活性ケイ酸水溶液が添加される水の加熱温度は、一般的には 60 deg C 以上、好ましくは 80 deg C 以上である。

温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、シード

volume 0.5 ml/g or greater, furthermore it is desirable.

[0018]

In addition, concentration of silica fine particle agglomerate in seed liquid is 0.05 weight % or more with SiO_2 converted concentration, it is desirable .

When SiO_2 converted concentration in seed liquid is under 0.05 weight%, with process which grows, particle of new monodisperse condition generates silica fine particle agglomerate after to be, finally pore volume of silica fine particle dispersed liquid which is acquired decreases has .

[0019]

You can list method of two kinds as method which produces the above-mentioned seed liquid, method of first is method which at a time trace adds active silicic acid aqueous solution in water which is heated.

active silicic acid aqueous solution which is used with method of first of this invention, the ion exchange treatment doing for example alkali metal silicate aqueous solution with hydrogen type cationic ion exchange resin, points to silicic acid aqueous solution of acidic of pH 4 or less which is acquired.

As active silicic acid aqueous solution 1 - 6 weight% are desirable as SiO_2 converted concentration, active silicic acid aqueous solution which is a more preferably 2~5 weight%, and a pH 2~4 is desirable.

As alkali metal silicate, it is possible to be something which it can procure as a marketing industrial product, it is desirable to use sodium water glass of 2 - 4 extent, as more preferably $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (However, M displays alkali metal atom.) mole ratio.

[0020]

1 - 6 weight% are desirable as SiO_2 converted concentration of active silicic acid aqueous solution.

When SiO_2 converted concentration exceeds 6 weight%, increased viscosity of solution inside the ion-exchange resin column becomes considerable and to treat is a possibility of becoming difficult.

On one hand, when SiO_2 converted concentration is 1 weight % or less, water content in reaction mixture increases, productivity decreases.

[0021]

heating temperature of water where active silicic acid aqueous solution is added is 60 deg C or greater, preferably 80 deg C or greater generally.

When temperature is low, condensation velocity of silicic acid

液の製造効率を低下させる。

また、水の pH は好ましくは 8 以下、より好ましくは 7 以下である。

pH が 8 を超える場合、ケイ酸の縮合によって生じるシード粒子の凝集が十分には進行せず、シード液として使用した場合に十分な細孔容積をもったシリカ微粒子凝集物が得られない恐れがある。

また添加される活性ケイ酸が新たなシード粒子を生成することなく既存のシード粒子の成長に供される頻度が高まり、シード液を製造する効率が低下する。

【0022】

活性ケイ酸水溶液の熱水への添加方法に特に制限はないが、一定速度で連続添加を行うことが好ましい。

ケイ酸が熱水中で縮合することによって、まず微細なシリカの一次粒子が生成し、次にそれらが凝集することによってシリカ微粒子の凝集物が生成するが、一次粒子の凝集の進行は溶液中の SiO_2 濃度及び加熱時間に大きく依存する。

すなわち、熱水中に添加される活性ケイ酸量が増加し、シリカの等電点(約 pH2.2)に向けて溶液の pH が減少していくに従って、また活性ケイ酸水溶液の添加開始時間からの加熱時間が長くなるに従い、一次粒子の凝集が進行する。

従って、活性ケイ酸水溶液と水の仕込比や活性ケイ酸水溶液の熱水への添加速度は、これらの傾向を踏まえた上で最適値に設定される。

【0023】

シード粒子の凝集の様子は、反応溶液の濁度の変化、又は粘度の変化として容易に視認できる。

ケイ酸の熱水への添加量が増加するに従い、すなわちシード粒子の凝集が進行するに従い、透明な反応溶液は次第に青みを帯び、粘度が上昇する。

さらに凝集が進行するに従って溶液の濁度が上昇し、ある時点を過ぎるとシリカ微粒子凝集物が懸濁した半透明な半ゲル状の懸濁液へ転じる。

ここで、該懸濁液は、そのままの状態では粘度が高いためにシリカ微粒子凝集物が全体的に

is slow, production efficiency of seed liquid decreases.

In addition, pH of water is preferably 8 or fewer, more preferably 7 or less.

When pH exceeds 8, when cohesion of seed particle which it occurs with condensation of silicic acid does not advance to fully, uses as seed liquid there is a possibility silica fine particle agglomerate which had sufficient pore volume not being acquired.

In addition frequency which is offered to growth of existing seed particle without active silicic acid which is added forming new seed particle increases, the efficiency which produces seed liquid decreases.

【0022】

There is not especially restriction in addition method to hot water of the active silicic acid aqueous solution. continuous addition is done with constant rate, it is desirable.

silicic acid in hot water, primary particle of microscopic silica forms first it condenses with, next those agglomerate of silica fine particle forms it coheres with, but advance of cohesion of primary particle depends on SiO_2 concentration and heating time in solution largely.

active silicic acid quantity which is added in namely, hot water increases, as pH of solution decreases following destined for isoelectric point (Approximately pH 2.2) of the silica, in addition heating time from starting addition time of active silicic acid aqueous solution becomes long, cohesion of primary particle advances.

Therefore, added proportion of active silicic acid aqueous solution and water and addition rate to the hot water of active silicic acid aqueous solution after standing on these tendency, are set to the optimum value.

【0023】

Circumstances of cohesion of seed particle visible is possible easily as change or viscosity change of turbidity of reaction solution.

addition quantity to hot water of silicic acid increases as, namely as cohesion of seed particle advances, transparent reaction solution has bluish gradually, viscosity rises.

Furthermore cohesion advances following, turbidity of solution rises, when it passes a certain time point, silica fine particle agglomerate changes to suspension of the semitransparent semigel condition which suspension is done.

Here, with that way state silica fine particle agglomerate has dispersed said suspension, to entire because viscosity is high,

分散しているが、水で希釈するとシリカ微粒子凝集物が沈降する。

従って該懸濁液は沈降しない一般的なシリカのコロイド溶液とは異なる。

【0024】

このシリカ微粒子凝集物懸濁液となった時点以降も活性ケイ酸水溶液の滴下を続けた場合、シリカ微粒子凝集物がさらにシード液中に生成していくが、懸濁液化した時点以降のシリカ微粒子凝集物の細孔容積や比表面積はほとんど変化せず、ある一定値に到達する。

一方、本発明の方法の場合と異なり、シード粒子の凝集が十分に進行しない時点で活性ケイ酸水溶液の添加を終了すると、シード液は青みを帯びた透明溶液のままであるが、後の成長操作を経ても十分な細孔容積を持ったシリカ微粒子を得ることができない。

【0025】

シード液を製造する本発明の第二の方法は、活性ケイ酸水溶液を加熱する方法である。

活性ケイ酸水溶液としては SiO_2 換算濃度として 1~6 重量% が好ましく、より好ましくは 2~5 重量% でかつ pH 2~4 である活性ケイ酸水溶液が望ましい。

活性ケイ酸水溶液の加熱温度は、一般的に 60 deg C 以上、好ましくは 80 deg C 以上である。

温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、シード液の製造効率を低下させる。

【0026】

また、シード粒子の凝集の進行は活性ケイ酸水溶液中の SiO_2 換算濃度、及び加熱時間に大きく依存する。

すなわち、活性ケイ酸水溶液の濃度が高く、加熱時間が長くなるほど、シード粒子の凝集が速く進行する。

【0027】

シード粒子の凝集の様子は、前述したシード液の第一の製造法と同様に、反応溶液の濁度の変化、又は粘度の変化として容易に視認できる。

ケイ酸の加熱時間が長くなるほど、透明な反応溶液は青みを帯び、粘度が上昇する。

but when it dilutes with the water, silica fine particle agglomerate does settling.

Therefore said suspension differs from colloid solution of general silica which the settling is not done.

[0024]

When also after of time point which had become this silica fine particle agglomerate suspension continued dripping active silicic acid aqueous solution, silica fine particle agglomerate furthermore forms in seed liquid, but the suspension pore volume and specific surface area of silica fine particle agglomerate after time point which is converted do not change for most part, arrive in a certain constant value.

On one hand, when it ends addition of active silicic acid aqueous solution with time point which cohesion of seed particle does not advance to fully unlike the case of method of this invention, seed liquid it continues to be a transparent solution which has bluish, but passing by growth operation after, it cannot acquire silica fine particle which had sufficient pore volume.

[0025]

second method of this invention which produces seed liquid is method which heats active silicic acid aqueous solution.

As active silicic acid aqueous solution 1 - 6 weight% are desirable as SiO_2 converted concentration, and active silicic acid aqueous solution which is a pH 2~4 is desirable with more preferably 2~5 weight%.

heating temperature of active silicic acid aqueous solution is 60 deg C or greater, preferably 80 deg C or greater generally.

When temperature is low, condensation velocity of silicic acid is slow, production efficiency of seed liquid decreases.

[0026]

In addition, advance of cohesion of seed particle depends on SiO_2 converted concentration, and heating time in active silicic acid aqueous solution largely.

concentration of namely, active silicic acid aqueous solution is high, cohesion of extent and seed particle where heating time becomes long advances quickly.

[0027]

Circumstances of cohesion of seed particle in same way as production method of first of seed liquid which is mentioned earlier, visible is possible easily as change or viscosity change of turbidity of reaction solution.

Extent and transparent reaction solution where heating time of silicic acid becomes long have bluish, viscosity rises.

さらに凝集が進行するに従って溶液の濁度が上昇し、ある時点を過ぎるとシリカ微粒子凝集物が懸濁した半透明な半ゲル状の懸濁液へ転じる。

一方、本発明の方法とは異なり、シード粒子の凝集が十分に進行しない時点で活性ケイ酸水溶液の加熱を終了すると、シード液は青みを帯びた透明溶液のままであるが、後の成長操作を経ても十分な細孔容積を持ったシリカ微粒子を得ることができない。

[0028]

上記の第一及び第二のシード液製造工程においては、アルキルアンモニウム塩を添加しておく、シード粒子の凝集が促進され、シード液の製造時間が短縮される。

また、成長操作後のシリカ微粒子の細孔容積が増大し、最終的に得られるシリカ微粒子分散液をインクジェット記録用シートのインク受容層に用いると、透明性がやや損なわれるものの、インク吸収量が大幅に増加する効果が得られる。

さらに、アルキルアンモニウム塩の添加によってシリカ微粒子分散液の安定性が高くなる効果も得ることができる。

アルキルアンモニウム塩を添加しない場合には、最終的に得られるシリカ微粒子分散液の濃度が高くなるに従い、粘度が急激に上昇し、場合によっては短時間のうちにゲル化することがある。

しかし、アルキルアンモニウム塩を添加してシリカ微粒子分散液を作成すると、そのような現象を大幅に軽減することができる。

[0029]

添加するアルキルアンモニウム塩としては特に限定されないが、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、プロピルアンモニウム塩、ブチルアンモニウム塩、ラウリルアンモニウム塩、ステアリルアンモニウム塩などのモノアルキルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩などのジアルキルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩などのトリアルキルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩などのテトラアルキルアンモニウム塩などが例示される。

Furthermore cohesion advances following, turbidity of solution rises, when it passes a certain time point, silica fine particle agglomerate changes to suspension of the semitransparent semigel condition which suspension is done.

On one hand, when it ends heating active silicic acid aqueous solution with time point which cohesion of seed particle does not advance to fully unlike method of this invention, seed liquid it continues to be a transparent solution which has the bluish, but passing by growth operation after, it cannot, acquire silica fine particle which had sufficient pore volume.

[0028]

Regarding seed liquid production step of above-mentioned first and second, when alkyl ammonium salt is added, cohesion of seed particle is promoted, production time of seed liquid is shortened.

In addition, pore volume of silica fine particle after growth operating increases, although when finally silica fine particle dispersed liquid which is acquired is used for ink-receiving layer of ink jet recording sheet, transparency is a little impaired, amount of absorbed ink is acquired greatly effect which increases.

Furthermore, it can acquire also effect to which stability of the silica fine particle dispersed liquid becomes high with addition of alkyl ammonium salt.

When alkyl ammonium salt is not added, as finally concentration of silica fine particle dispersed liquid which is acquired becomes high, viscosity rises suddenly, when depending, gelation does among short time, is.

But, adding alkyl ammonium salt, when it draws up silica fine particle dispersed liquid, greatly you can lighten that kind of phenomena.

[0029]

As alkyl ammonium salt which it adds especially it is not limited. methyl ammonium salt, ethyl ammonium salt, propyl ammonium salt, butyl ammonium salt, lauryl ammonium salt, stearyl ammonium salt or other monoalkyl ammonium salt, dimethyl ammonium salt, diethyl ammonium salt or other dialkyl ammonium salt, trimethyl ammonium salt, triethyl ammonium salt or other trialkyl ammonium salt, tetramethyl ammonium salt, tetraethyl ammonium salt, lauryl trimethyl ammonium salt, stearyl trimethyl ammonium salt, distearyl dimethyl ammonium salt, alkyl benzyl dimethyl ammonium salt or other tetraalkyl ammonium salt etc is illustrated.

これらのアルキルアンモニウム塩の中で、テトラアルキルアンモニウム塩は効果が高いので好ましく、特にテトラメチルアンモニウム塩が好ましい。

テトラメチルアンモニウム塩を使用した場合には、微量の添加でシード粒子の凝集促進効果が得られる他、最終的なシリカ微粒子分散液の安定性が高くなる効果も得られる。

【0030】

アルキルアンモニウム塩の添加量としては、シード液製造時に使用する活性ケイ酸水溶液中に含まれる SiO_2 換算重量に対して、0.05~1%を添加することが望ましい。

また、アルキルアンモニウム塩の添加方法としては、第一のシード液製造方法においては熱水中にあらかじめ添加しておく方法、第二のシード液製造方法においては活性ケイ酸水溶液中にあらかじめ添加しておく方法が望ましい。

【0031】

上記の方法により得られるシード液に含まれるシリカ微粒子凝集物を成長させる工程は、必要量のアルカリの存在下で行う。

このアルカリは、シード液に添加していく活性ケイ酸の縮合触媒、あるいはアルコキシシランの加水分解触媒として作用する。

使用するアルカリとしては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属ケイ酸塩、アンモニア、第4級アンモニウムハイドロオキサイド、アミン類などの窒素化合物を挙げることができ、これらのアルカリを単独で又は混合して用いる。

この中でも溶液のpHのコントロールが容易であり、乾燥塗膜を作成する際に容易に揮散させることが可能なアンモニアがより好ましい。

さらに、アンモニアを使用すると、シリカとバインダーの乾燥塗膜を作成した場合に塗膜の透明度が良好である。

【0032】

アルカリの添加量については特に限定されないが、シリカ微粒子凝集物を含む懸濁液のpHを6.5以上、より好ましくはpH7以上11以下にするために必要なアルカリ量が望ましい。

Because in these alkyl ammonium salt, tetraalkyl ammonium salt effect is high, it is desirable, the especially tetramethyl ammonium salt is desirable.

When tetramethyl ammonium salt is used, besides flocculation promoting effect of seed particle is acquired with addition of trace amount, also effect to which stability of the final silica fine particle dispersed liquid becomes high is acquired.

【0030】

As addition quantity of alkyl ammonium salt, at time of seed liquid production 0.05 - 1% is added vis-a-vis SiO_2 conversion weight which is included in the active silicic acid aqueous solution which is used, is desirable.

In addition, as addition method of alkyl ammonium salt, method of adding in the hot water beforehand regarding seed liquid manufacturing method of first. method which is added in active silicic acid aqueous solution beforehand regarding second seed liquid manufacturing method is desirable.

【0031】

silica fine particle agglomerate which is included in seed liquid which is acquired by the above-mentioned method it does step which grows, under existing of alkali of necessary amount.

This alkali operates as condensation catalyst, of active silicic acid which is added to the seed liquid or hydrolysis catalyst of alkoxy silane.

As alkali which you use especially it is not limited. hydroxide, alkaline earth metal hydroxide, alkali metal silicate, ammonia, quaternary ammonium hydroxide, amines or other nitrogen compound of sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide or other alkali metal element is listed, it is possible, or mixes these alkali with alone and uses.

Even among these control of pH of solution being easy, when drawing up dry paint film, volatilization it does easily, possible ammonia is more desirable.

Furthermore, when ammonia is used, when dry paint film of silica and binder was drawn up, clarity of coating is satisfactory.

【0032】

Concerning addition quantity of alkali especially it is not limited. alkali amount which is necessary in order to designate pH of the suspension which includes silica fine particle agglomerate as 6.5 or greater, more preferably pH 7 or greater, 11 or less is desirable.

より詳しくはシード粒子凝集物におけるシリカ成分(SiO_2) 1 モルに対して 1×10^{-3} ~1.0 モル、より好ましくは、0.01~0.1 モルのアルカリ量とすることが望ましい。

懸濁液の pH が 6.5 未満であるとケイ酸の縮合反応が遅く、成長操作時の製造効率が低下する。

また、溶液の pH が 11 を超えると、シリカが溶液中に溶出するため、シリカ分の収率が低下する。

[0033]

アルカリの添加方法は、各シード粒子の成長工程前のシード液に一時に添加する方法、あるいは成長工程時においてシード液に添加していく活性ケイ酸水溶液と共に少量ずつ添加する方法、又は活性ケイ酸水溶液に混合して少量ずつ添加する方法をとることができる。

活性ケイ酸水溶液にアルカリを混合してシード液に添加する場合には、活性ケイ酸水溶液の pH が 7 以上となるアルカリ量を混合することが望ましい。

活性ケイ酸水溶液の pH が 7 未満となる場合、活性ケイ酸水溶液が短時間のうちにゲル化することがある。

[0034]

シード液中のシード粒子の成長工程では、シード液を 60 deg C 以上、好ましくは 80 deg C 以上に加熱することが望ましい。

温度が低いとケイ酸の縮合速度が遅く、製造効率を低下させる。

[0035]

加熱されたシード液に対して、シード粒子を成長させるために活性ケイ酸水溶液を少量ずつ添加する。

活性ケイ酸水溶液の添加方法に特に制限はないが、一定速度で連続添加を行うことが好ましい。

また、活性ケイ酸水溶液の添加中は、溶液の pH 低下を防止するために、必要量のアルカリを随時添加してもよい。

[0036]

活性ケイ酸水溶液の加熱されたシード液への添加速度は、新たなシード粒子を生成させる余剰の活性ケイ酸がシード液中に存在しないよう

greater 1 l or less is desirable.

Furthermore as for details it makes alkali amount of 1 X 10^{-3} ~1.0 mole, more preferably, 0.01~0.1 mole, silica component in seed particle agglomeration ones (SiO_2) vis-a-vis 1 mole it is desirable.

When pH of suspension is under 6.5, condensation reaction of silicic acid is slow, production efficiency at time of growth operation decreases.

In addition, when pH of solution exceeds 11, because silica liquates in solution, yield of silica portion decreases.

[0033]

As for addition method of alkali, method of adding to seed liquid before growth step of each seed particle at one time. Or, with active silicic acid aqueous solution which is added to seed liquid in time of the growth step at a time trace method of adding. Or mixing to active silicic acid aqueous solution, at a time trace you take method which it adds, it is possible.

Mixing alkali to active silicic acid aqueous solution, when it adds to seed liquid, it mixes the alkali amount where pH of active silicic acid aqueous solution becomes 7 or greater it is undesirable.

When pH of active silicic acid aqueous solution is under 7, active silicic acid aqueous solution gelation does among short time, is.

[0034]

With growth step of seed particle in seed liquid, seed liquid is heated to 60 deg C or greater, preferably 80 deg C or greater is desirable.

When temperature is low, condensation velocity of silicic acid is slow, production efficiency decreases.

[0035]

seed particle active silicic acid aqueous solution at a time trace is added in order to grow vis-a-vis seed liquid which is heated.

There is not especially restriction in addition method of active silicic acid aqueous solution. continuous addition is done with constant rate, it is desirable.

In addition, inside of adding active silicic acid aqueous solution, in order to prevent the pH decrease of solution, may add alkali of necessary amount on occasion.

[0036]

In order for excess active silicic acid which forms new seed particle not to exist in the seed liquid, converting to SiO_2 per mole SiO_2 which is included in seed particle agglomeration

に、シード液中のシード粒子凝集物に含まれる SiO_2 1 モルあたり SiO_2 に換算して 0.001~0.1 モル/分の速度で滴下することが望ましい。

0.1 モル/分を超える速度で滴下すると、新たな単分散したシード粒子が生成し、細孔容積を低下させる恐れがある。

【0037】

また、活性ケイ酸水溶液の添加量は、使用するシード液中のシード粒子凝集物の比表面積(一次粒子径)に依存し、所望の比表面積まで一次粒径を成長させるために必要な SiO_2 固相分量に相当する活性ケイ酸水溶液を添加する。

添加する活性ケイ酸水溶液は、シード液への添加前に縮合が進行しないように、60 deg C 以下、好ましくは 40 deg C 以下の温度で添加することが望ましい。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後は、そのまま冷却しても十分安定であるが、ケイ酸の縮合を完結させるためにも好ましくは 1~12 時間、70 deg C 以上の温度で更に加熱処理することが好ましい。

【0038】

上記のシード液製造方法及びシード液の成長操作には活性ケイ酸水溶液の代わりにアルコキシシランを用いることができる。

活性ケイ酸水溶液を用いてシード液を製造する場合には、シリカ微粒子からなる凝集物がある時点で急激に形成されるのに対し、アルコキシシランを用いると比較的緩やかに凝集物が形成されるので製造工程の管理が容易である。

また、アルコキシシランは活性ケイ酸水溶液と比較して SiO_2 換算濃度が高く、反応終了時の溶液の SiO_2 換算濃度が高くなるため、最終的なシリカ微粒子分散液の濃縮負荷を低減することが出来る利点もある。

【0039】

アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシランなどを用いることができ、これらのアルコキシシランが縮合したオリゴマーでも良く、これらのアルコキシシランを単独で又は混合して使用する。

ones in the seed liquid, drips addition rate to seed liquid where active silicic acid aqueous solution is heated, with velocity of 0.001 - 0.1 mole per minute is desirable.

0.1 When it drips with velocity which exceeds mole per minute, seed particle which new monodisperse is done forms, pore volume is a possibility of decreasing.

[0037]

In addition, addition quantity of active silicic acid aqueous solution depends on specific surface area (primary particle diameter) of seed particle agglomeration ones in seed liquid which is used, primary particle diameter adds active silicic acid aqueous solution which issuitable to SiO_2 solids content which is necessary in order to grow to the desired specific surface area.

In order for condensation not to advance before adding to seed liquid, adds active silicic acid aqueous solution which it adds, with temperature of 60 deg C or less and below preferably 40 deg C is desirable.

After addition end of active silicic acid aqueous solution, cooling that way, it is a fully stability, but it condenses silicic acid even in order to complete with temperature of preferably 1~12 hours, 70 deg C or greater furthermore heat treatment, it is desirable .

[0038]

alkoxysilane can be used in place of active silicic acid aqueous solution in above-mentioned seed liquid manufacturing method and growth operation of seed liquid.

When seed liquid is produced making use of active silicic acid aqueous solution, when alkoxysilane is used vis-a-vis being formed suddenly with time point which has the agglomerate which consists of silica fine particle, because agglomerate is formed relatively leniently, management of production step is easy.

In addition, because as for alkoxysilane SiO_2 converted concentration is high by comparison with active silicic acid aqueous solution, SiO_2 converted concentration of solution at time of reaction termination becomes high, there is also a benefit which decreases concentrated load of final silica fine particle dispersed liquid and is possible .

[0039]

As alkoxysilane, be able to use tetramethoxy silane, tetraethoxysilane, tetrapropoxy silane, tetra-n- butoxy silane, tetra-s-butoxy silane and tetra-t- butoxy silane etc, it is good even with oligomer which these alkoxysilane condense, or mixing these alkoxysilane with alone, it uses.

これらのアルコキシシランの中ではテトラエトキシシランが安価であり好ましい。

アルコキシシランはそのまま用いても良く、溶媒で希釈して添加してもかまわない。

さらに、水で部分的に加水分解してから使用しても良い。

【0040】

上記の成長操作の終了したシリカ微粒子凝集物懸濁液を、機械的手段による湿式粉碎処理することによってシリカ微粒子分散液(シリカゾル)とする。

本発明における成長操作の終了したシリカ微粒子凝集物は、ケイ酸アルカリ溶液に鉱酸を混合し、ゲル化あるいは沈降させた後、湿式粉碎して得られる一般的な含水非晶質シリカと比較して粉碎することが容易であり、動的光散乱法を用いたレーザー粒度計による平均二次粒子径が20nm~700nmまで粉碎することができる。

このため、該粉碎処理により得られるシリカ微粒子分散液は、一般的な湿式粉碎法シリカスラリーと比較して透明性が高い。

また、本発明により得られるシリカ微粒子分散液は湿式粉碎処理後の安定性が高く、長期間保存しても再凝集や沈殿を起こすことなく安定である。

【0041】

機械的手段としては、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、高速回転ミル、ローラーミル、容器駆動媒体ミル、媒体攪拌ミル、ジェットミル、サンドグラインダー等の機械的手法が挙げられ、これらの手段を組み合わせても良い。

これらの中でも特に高圧ホモジナイザーを使用した場合、粉碎・分散処理が高効率で行われ、連続式であることから大量の試料を処理することも可能であり、好適である。

【0042】

また、湿式粉碎処理する前に、シリカ微粒子凝集物懸濁液にあらかじめカチオン性樹脂を混合しておく、湿式粉碎処理後のシリカ微粒子はカチオン性に変性される。

このようなカチオン性のシリカ微粒子は、インクジェット記録においてアニオン性の水性染料を定着させる材料として好適である。

In these alkoxysilane tetraethoxysilane being inexpensive , it is desirable.

It is good using alkoxysilane that way, diluting with solvent, adding, it is not concerned.

Furthermore, after partially hydrolysis doing with water, it is good using.

[0040]

silica fine particle agglomerate suspension where above-mentioned growth operation ends, silica fine particle dispersed liquid (silica sol) with is done wet milling it treats with mechanical means with .

With laser grain size meter where silica fine particle agglomerate where growth operation in the this invention ends mixes mineral acid to alkali silicate solution, after gelation or settling ,wet milling does and pulverizes by comparison with general containing water amorphous silica which isacquired easy being, uses dynamic light scattering method it can pulverize average secondary particle diameter to 20 nm~700 nm.

Because of this, as for silica fine particle dispersed liquid which is acquiredby said pulverizing process , transparency is high by comparison with general wet milling method silica slurry.

In addition, it is a stability without silica fine particle dispersed liquidwhich is acquired by this invention stability after wet milling treating is high,long term storage doing, causing reaggregation and precipitation.

[0041]

As mechanical means, you can list high pressure homogenizer, ultrasonic homogenizer, Nanomizer, high speed rotation mill, roller mill, canister drive media mill, media mill, jet mill, sand grinder or other mechanical technique, combining these means you are good.

When especially high pressure homogenizer is used even among these, pulverization*dispersing is done with high efficiency, also being possible to treat specimen of large scale from fact that it is a continuous system it is ideal.

[0042]

In addition, when wet milling before treating, cation resin is mixed to the silica fine particle agglomerate suspension beforehand, silica fine particle after wet milling treating modified is done in cation.

silica fine particle of this kind of cation is ideal aqueous dye of anionic as the material which becomes fixed in inkjet recording.

また、カチオン性樹脂がシリカ微粒子の表面を被覆して保護コロイドとして機能するため、シリカ微粒子の安定性が高くなる効果も得ることができる。

【0043】

カチオン性樹脂の例としては、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート塩酸塩、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート四級化物、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート四級化物、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド塩酸塩、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド四級化物、ビニルイミダゾリウムメクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、モノアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン塩酸塩等の重合物又は共重合物が挙げられる。

その他、ポリエチレンイミン塩酸塩、ジシアンジアミド・ポリアルキレンポリアミン縮合物、2級アミン・エピクロヒドリン付加重合物、ポリエポキシアミンなどのカチオン性を有する構造を含む重合物も例示されるが、これらに限定されない。

【0044】

ところで上記のような湿式粉碎処理によって得られたシリカ微粒子の表面は、シランカップリング剤を用いて修飾しても良いし、ポリマー、金属酸化物、金属水酸化物、カチオン化剤、界面活性剤、アミンなどの各種化合物を用いて修飾し、様々な機能性を与えることも可能である。

このようにして得られたシリカ微粒子分散液は、余剰の水分を除去してシリカ微粒子の濃縮を行なうことが好ましく、エバポレーターや限外ろ過膜などを使用することができる。

【0045】

以上、上記のシリカ微粒子分散液の製造方法を用いることにより、窒素吸着法による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次粒子径が $20 \sim 700\text{nm}$ 、且つ細孔径 100nm 以下の範囲の細孔容積が $0.5\text{ml/g} \sim 2.0\text{ml/g}$ のシリカ微粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液を製造することができる。

このシリカ微粒子分散液はインクジェット記録シートのインク受容層に好適であり、インク吸収量が多く、且つ色濃度の高い高品質のインクジェット記録シートを製造することが出来る。

【0046】

In addition, cation resin sheath doing surface of silica fine particle, in order to function as protective colloid, it can acquire also effect to which stability of silica fine particle becomes high.

【0043】

As example of cation resin, you can list N, N- dimethylamino ethyl acrylate acetate, N, N- dimethylamino ethyl acrylate quaternized substance, N, N- dimethylamino ethyl methacrylate acetate, N, N- dimethylamino ethyl methacrylate quaternized substance, N, N- dimethylaminopropyl acrylamide acetate, N, N- dimethylaminopropyl acrylamide quaternized substance, vinyl imidazolium \times jp7 chloride, diallyl dimethyl ammonium chloride, mono allyl amine acetate, diallyl amine acetate or other polymer or copolymer.

In addition, also polymer which includes structure which possesses polyethylene imine acetate, dicyanodiamide * polyalkylene polyamine condensate, secondary amine * epichlorohydrin addition polymer, poly epoxy amine or other cation is illustrated, but it is not limited in these.

【0044】

It is good decorating surface of silica fine particle which by way as description above is acquired in wet milling treatment, making use of the silane coupling agent also it is possible to decorate and, making use of polymer, metal oxide, metal hydroxide, cation forming agent, boundary surfactant, amine or other various compound, to give various functionality.

silica fine particle dispersed liquid which it acquires in this way, removing the excess moisture, concentrates silica fine particle, it is desirable, can use the evaporator and ultrafiltration membrane etc.

【0045】

specific surface area $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$, average secondary particle diameter $20 \sim 700\text{nm}$, and pore volume of range of pore diameter 100nm or less silica fine particle dispersed liquid which silica fine particle of $0.5\text{ml/g} \sim 2.0\text{ml/g}$ disperses to colloidal can be produced with nitrogen adsorption method above, by using manufacturing method of above-mentioned silica fine particle dispersed liquid.

As for this silica fine particle dispersed liquid being ideal in ink-receiving layer of the inkjet recording sheet, amount of absorbed ink is many, it produces inkjet recording sheet of high quality where at same time color concentration is high it is possible.

【0046】

ここで、比表面積が小さいことは一次粒子径が大きいことを意味し、比表面積が大きいことは一次粒子径が小さいことを意味する。

球状シリカ粒子が単分散コロイド状シリカである場合、一次粒子の直径は、 $D_{(nm)} = 2.720 \times 10^3 / \text{比表面積}(m^2/g)$ で計算できるが、本発明のシリカ微粒子は一次粒子が化学結合して二次粒子を形成しているため、一次粒子の直径を正確に求めることは困難である。

このため本発明では一次粒子の平均粒子径の尺度として比表面積を採用した。

【0047】

本発明で製造されるシリカ微粒子を透過型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製、商標:H-300形日立電子顕微鏡)で観察したところ、直径5nm~30nmの球状一次粒子が凝集した構造をしていた。

比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、一次粒子が大きくなるため光散乱が強くなり、分散液及び乾燥塗膜の透明性が低下する。

一方、比表面積が上記範囲よりも大きい場合には、一次粒子が小さすぎてゲル化を起こしやすくなり、作業性を損ねることになる。

また、バインダーと混合して乾燥塗膜を作成する場合にひび割れが起こり易くなり、良好な塗膜が得られにくい。

$100m^2/g \sim 400m^2/g$ に比表面積を制御することで、透明性が高く、作業性に優れたシリカ微粒子分散液を得ることができる。

【0048】

前記シリカ分散液を使用して製造される本発明のインクジェット記録用シートにおけるインク受容層には、接着剤として、例えば酸化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体の塩、スチレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水性接着剤、或いは、ポリメチルメタクリレート、ポリウレ

Here, primary particle diameter it is large for specific surface area to be small, it means, specific surface area being large means fact that primary particle diameter is small.

When spherical silica particle is monodisperse colloidal silica, $D_{(nm)} \leq 2.720 \times 10^3 / \text{specific surface area}$ it can calculate the diameter of primary particle, with (m^2/g) , but as for silica fine particle of this invention the primary particle doing, chemical bond because secondary particle is formed, as for seeking the diameter of primary particle accurately it is difficult.

Because of this with this invention specific surface area was adopted as measure of average particle diameter of primary particle.

【0047】

When silica fine particle which is produced with this invention is observed with the transmission electron microscope (Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) make, trademark:H-300 shape Hitachi electron microscope), structure where spherical shape primary particle of diameter 5 nm~30 nm coheres was done.

When specific surface area it is small in comparison with above-mentioned range, because primary particle becomes large, light scattering becomes strong, transparency of dispersion and dry paint film decreases.

On one hand, when specific surface area it is large in comparison with above-mentioned range, primary particle being too small, gelation becomes easy, to happen means to impair workability.

In addition, mixing with binder, when it draws up dry paint film, the crack is likely to happen, satisfactory coating is difficult to be acquired.

silica fine particle dispersed liquid where by fact that specific surface area is controlled in $100m^2/g \sim 400m^2/g$, transparency is high, is superior in workability can be acquired.

【0048】

Using aforementioned silica dispersion, for example oxidized starch, etherified starch or other starch derivative, carboxymethyl cellulose, salt, styrene-butadiene-based latex, acrylic latex, polyester polyurethane type latex, vinyl acetate-based latex or other aqueous adhesive, or polymethylmethacrylate, polyurethane resin of hydroxyethyl cellulose or other cellulose derivative, casein, gelatin, soybean protein, completely saponified polyvinyl alcohol, partially saponified polyvinyl alcohol, silicon modified polyvinyl alcohol, acetoacetyl group modified polyvinyl alcohol, styrene-maleic anhydride copolymer, unsaturated polyester resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, polyvinyl butyral, alkyd resin or other organic solvent soluble resin, mixing alone or multiple as adhesive, it is used

タン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等の有機溶剤可溶性樹脂が、単独あるいは複数を混合して用いられる。

これらの接着剤は、一般に顔料 100 重量部に対して 1~200 重量部、好ましくは 10~100 重量部程度の範囲で使用される。

【0049】

更に、インク受容層中には、カチオン樹脂、顔料分散剤、増粘剤、架橋剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜添加することもできる。

【0050】

インク受容層は、インク受容層用塗液をバーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター等の塗工方式で支持体上の少なくとも片面に乾燥後の塗布量が $2\sim 30\text{ g/m}^2$ 程度となるように塗布乾燥して形成される。

因みに、塗布量が 2 g/m^2 より少ないと記録画質が低下し、また 30 g/m^2 より多いと塗膜強度が低下する恐れがある。

【0051】

また、特に高い光沢を付与したい場合には、インク受容層を光沢処理することもできる。

光沢処理法としては、一定の平滑を有する成形面を利用して記録面を支持体に転写して得るなどの方法(キャスト法、フィルム転写法など)が挙げられる。

【0052】

キャスト処理の方法としては、ウェット法、ゲル化法及びリウエット法がある。

ウェット法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿潤状態にあるうちに該光沢発現層を加熱された鏡面ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

ゲル化法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿潤状態にあるうちにこの光沢発現層をゲル化剤浴に接触させ、ゲル化状態にした光沢発現層を加熱ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

リウエット法は、湿潤状態の光沢発現層を一旦乾燥してから再度湿潤液に接触させた後、加熱

for ink-receiving layer in ink jet recording sheet of the this invention which is produced.

These adhesive are used for one 搬 in range of 1 - 200 parts by weight, preferably 10~100 parts by weight extent vis-a-vis pigment 100 parts by weight.

【0049】

Furthermore, it is possible also in ink-receiving layer to add cation resin, dispersant, thickener, crosslinking agent, flow property modifier, foam inhibitor, foam suppressant, mold release, blowing agent, permeant, coloring dye, coloring pigment, fluorescent whitener, antiseptic, biocide, waterproofing agent etc appropriately.

【0050】

ink-receiving layer is formed, in order bar coater, blade coater, air knife coater, gravure 凹 one tar, with die coater, curtain coater or other coating system for coating amount after drying to become $2 - 30\text{ g/m}^2$ extent at least in one surface on support, coating and drying doing coating liquid for ink-receiving layer.

When in association, coating amount is less than 2 g/m^2 , when the recorded image quality decreases, in addition is more than 30 g/m^2 there is a possibility coating strength decreasing.

【0051】

In addition, when especially you want to grant high gloss, the gloss also to treat ink-receiving layer it is possible.

As gloss treatment method, copying recording surface to support making use of molding surface which possesses fixed smooth, you can list or other method (casting method, film transfer method etc) which can.

【0052】

As method of cast treatment, wet method, there is a gelling method and a Liu えつと method.

wet method while to wet condition being gloss-manifesting layer which was painted on base paper pressing on mirror surfaced drum aspect which said gloss-manifesting layer is heated, issomething which finishes strong luster.

gelling method while gloss-manifesting layer which was painted on base paper is a wet condition this gloss-manifesting layer contacting gelling agent bath, pressing gloss-manifesting layer which it makes gelled state in heated drum surface, is something which finishes strong luster.

After Liu えつと method drying gloss-manifesting layer of wet condition once, in the wetting liquid after contacting,

ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

また、インク受容層をフィルム等の平滑な成形面に塗工乾燥することにより設け、支持体(支持体に他のインク受容層を有する場合は他のインク受容層)に転写し、成形面を剥離する方法を用いると銀塩写真と同等の高光沢を得ることが可能であり好ましい態様である。

[0053]

成形面に使用される材料としては、高表面平滑性を有するセロハン、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエステル等のプラスチックフィルム類、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙、含浸紙、蒸着紙等の紙類、金属フォイル、合成紙等可とう性を有するシート類及び無機ガラス、金属、プラスチック等の高平滑表面を有するドラムや板類が適宜使用される。

特に、製造工程及び成形面と記録層の剥離適性等の観点から、高分子フィルム(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等)、高平滑表面を有する金属ドラムが好ましい。

成形面は光沢を付与する目的で平滑である方が好ましく、成形面の表面粗さ(JIS B-0601)は、 R_a が $0.5 \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは R_a が $0.05 \mu m$ 以下である。

尚、表面粗さをコントロールして、セミグロス調などの風合いをもたせることが可能である。

[0054]

[実施例]

以下に、本発明の更に詳しい説明を実施例により行うが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例に記載した試験項目の測定方法は次の通りである。

(シリカ微粒子の比表面積、細孔容積、細孔径測定法)シリカ微粒子分散液を 105 deg C にて乾燥し、得られた粉体試料の比表面積、細孔容積、細孔径分布を、ガス吸着法比表面積・細孔分布測定装置(Coulter 社製 SA3100plus 型)を用い、前処理として 200 deg C で 2 時間真空脱気した後測定した。

pressing for second time in heated drum surface, it is something which finishes strong luster.

In addition, when it provides ink-receiving layer by painting and drying doing in the film or other smooth molding surface, copies to support (When it possesses other ink-receiving layer in support, other ink-receiving layer), molding surface it uses method which peelsoff high gloss which is equal to silver salt photograph is obtained, being possible, it is a desirable embodiment.

[0053]

flexibility sheet and possess inorganic glass, metal, plastic or other high smooth surface drum and the sheet which cellophane, polyethylene, polypropylene, flexible polyvinyl chloride, hard polyvinyl chloride, polyester or other plastic film, polyethylene laminated paper, glassine paper, impregnated paper, vapor deposition paper or other paper and such as metal foil, synthetic paper which possess high surface smoothness as material which is used for molding surface, possess areappropriately used.

Especially, from exfoliation suitability or other viewpoint of production step and molding surface and recording layer, polymer film (polyethylene, polypropylene, polyester etc), metal drum which possesses high smooth surface isdesirable.

As for molding surface one which is a smooth with objective which grants gloss is desirable, as for surface roughness (Japanese Industrial Standard JIS B-0601) of molding surface, $R_a 0.5; \mu m$ or less is desirable, more preferably R_a is $0.05; \mu m$ or less.

Furthermore controlling surface roughness, it can give semi gloss pitch or other texture, it is possible.

[0054]

[Working Example(s)]

In detail below, this invention furthermore you explain with Working Example, but this invention is not something which is limited with these Working Example.

Furthermore, measurement method of test item which is stated in Working Example and Comparative Example is asfollows.

It dried (specific surface area, pore volume, pore diameter measurement method of silica fine particle) silica fine particle dispersed liquid with 105 deg C , 2 hours vacuum outgassing afterdoing, it measured with 200 deg C making use of gas adsorption method specific surface area * pore distribution measuring apparatus (Coulter supplied SA31 00 pl us type), specific surface area, pore volume, pore diameter distribution of powder specimen which is acquired, as pretreatment.

吸着ガスとしては窒素を用いた。

比表面積は BET 法により求めた値を使用し、細孔容積は細孔径 100nm 以下の細孔の全細孔容積の値を使用した。

細孔径は、脱着等温線の BJH 法による解析から求められた細孔分布曲線における最大体積分率の細孔径とした。

【0055】

(シリカ微粒子の平均二次粒子径測定方法)動的光散乱法によるレーザー粒度分布計(大塚電子株式会社製、商標 LPA3000/3100)を用いて、シリカ微粒子分散液を十分に蒸留水で希釈した状態で測定した。

平均二次粒子径はキュムラント法を用いた解析から算出される値を用いた。

【0056】

(シリカ微粒子塗膜の作成及び評価法)シリカ微粒子分散液を、エバポレーターを用いて固形分濃度 10 重量%の濃シリカ微粒子分散液とし、この分散液に対し完全けん化ポリビニルアルコール[(株)クラレ製、商品名:PVA-140H]の 5%水溶液をシリカ固形分 100 重量部に対して 25 固形分重量部混合した塗料を作成した。

この塗料を基材である厚さ 100 μm の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム[(株)東レ製、商品名:ルミラー 100-Q80D]上に乾燥重量で 23g/m² になるようにバー塗工し、50 deg C で乾燥を行った。

このシートに対して、塗工層のひび割れの状態と、インクジェットプリンターで印字した時のインク吸収性を目視で評価した。

またシートの光線透過率及びヘイズの測定を行った。

【0057】

(シリカ微粒子塗膜のインク吸収性)シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m²)にインクジェットプリンター(EPSON 製、PM-800C)の PM 写真用紙印刷モードで、ISO-400 の 2 種類の画像(「高精細カラーデジタル標準画像データ ISO/JIS-SCID」、p13、画像名称:果物かご、p14、画像名称:キャンドル、財団法人日本規格協会発行)を印字し、目視にて画質を次の 5 段階に評価した。5 点:インクのあふれがなく、色の境界部もはっきりしており、ベタ部も均一である。4 点:インクのあふれ

nitrogen was used as adsorbed gas.

specific surface area used value which was sought with BET method, pore volume used value of total pore volume of pore of pore diameter 100 nm or less.

As for pore diameter, it made pore diameter of maximum volume fraction in pore distribution curve which with BJ method H of desorption isotherm was sought from analysis.

【0055】

With (average secondary particle diameter measurement method of silica fine particle) dynamic light scattering method silica fine particle dispersed liquid was measured with the state which in fully is diluted with distilled water making use of the laser particle size analyzer (Otsuka Electronics Co., Ltd. make and trademark LPA3000/3100).

average secondary particle diameter used value which is calculated from analysis which uses cumulant method.

【0056】

5% aqueous solution of complete saponified polyvinyl alcohol {Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make, tradename: PVA-140H} 25 solid component parts by weight it drew up paint which is mixed vis-a-vis silica solid component 100 parts by weight it made dense silica fine particle dispersed liquid of solid component concentration 10 weight% (Compilation and evaluation method of silica fine particle coating) silica fine particle dispersed liquid, making use of evaporator, vis-a-vis this dispersion.

In order on transparent polyethylene terephthalate film {Toray Industries, Inc. make and tradename: Lumirror 100-Q80D} of thickness 100 μm which is a substrate with dried weight to become 23 g/m², bar it painted this paint, dried with 50 deg C.

Vis-a-vis this sheet, when printing state of crack of the coating layer and, with ink jet printer, ink absorbancy evaluation was done with the visual.

In addition light transmittance of sheet and measurement of haze were done.

【0057】

(With PM photograph paper printing mode of ink jet printer (Epson make and PM-800C), image ("high resolution color digital standard image data ISO/JIS-SCI D" p13, image title: fruit basket, p14, image title: candle, Zaidan Hojin Japanese Standards Association issue) of 2 kinds of ISO-400 was printed in ink absorbancy) silica fine particle coating (coated amount 23g/m²) of silica fine particle coating, with visual the image quality evaluation was done in next 5 steps. There is not overflow of 5 points: ink, boundary section of color and has been clear, screen tint part are uniform. There is

はないが、色の境界部が若干ぼやけている。3点:インクのあふれがベタ印字部で多少目立つ。2点:インクのあふれが全体的に目立ち、画像が部分的に破綻している。1点:インクがほとんど吸収されず、画像が完全に破綻している。)

【0058】

(シリカ微粒子塗膜のひび割れの状態)シリカ微粒子塗膜のひび割れの状態を、目視にて次の5段階に評価した。

5点:亀裂・ひび割れは全くない。

4点:塗工層の一部に亀裂が入っている。

3点:塗工層の全面に亀裂が入っている。

2点:全面にひび割れが発生しており、表面に触れると破片が剥離する。

1点:全面にひび割れが発生しており、乾燥中に破片が自然に剥離している。

【0059】

(シリカ微粒子塗膜の光線透過率測定法)シリカ微粒子塗膜の光線透過率を JIS 規格 K7105 に従って測定した。

【0060】

(シリカ微粒子塗膜のヘイズ測定法)シリカ微粒子塗膜のヘイズを JIS 規格 K7105 に従って測定した。

【0061】

実施例 1

(活性ケイ酸水溶液の調製)SiO₂ 換算濃度 30 重量%、SiO₂/Na₂O モル比 3.1 のケイ酸ソーダ溶液[(株)トクヤマ製、三号珪酸ソーダ]に蒸留水を混合し、SiO₂ 換算濃度 4.0 重量%の希ケイ酸ソーダ水溶液を調製した。

この水溶液を、水素型陽イオン交換樹脂[三菱化学(株)製、ダイヤイオン SK-1BH]が充填されたカラムに通じて活性ケイ酸水溶液を調製した。

得られた活性ケイ酸水溶液中の SiO₂ 換算濃度は 4.0 重量%、pH は 2.9 であった。

また、Na₂O 換算濃度は 0.1 重量%以下であった。

not overflow of 4 points: ink. Boundary section of color has become blurred somewhat. Overflow of 3 points: ink being screen tint part, it is conspicuous more or less. Overflow of 2 points: ink is conspicuous in entire, image has failed partially. 1 point: ink is not absorbed for most part, image has failed completely.)

【0058】

state of crack of (state of crack of silica fine particle coating) silica fine particle coating, with visual evaluation was done in next 5 steps.

Completely there are not 5 points: crack *crack.

Crack has entered into portion of 4 points: coating layer.

Crack has entered into entire surface of 3 points: coating layer.

When crack occurs in 2 points: entire surface, touches to surface fragment peel off.

crack occurs in 1 point: entire surface, while drying fragment has peeled off in natural.

【0059】

Following light transmittance of (light transmittance measurement method of silica fine particle coating) silica fine particle coating to JIS standard K7105, it measured.

【0060】

Following haze of (haze measurement method of silica fine particle coating) silica fine particle coating to JIS standard K7105, it measured.

【0061】

Working Example 1

distilled water was mixed to sodium silicate solution {Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) make, three silicon acid soda} of (Manufacturing active silicic acid aqueous solution) SiO₂ converted concentration 30 weight%, SiO₂/Na₂O mole ratio 3.1, rare sodium silicate aqueous solution of SiO₂ converted concentration 4.0 weight% was manufactured.

This aqueous solution, leading to column where hydrogen type cationic ion exchange resin {Mitsubishi Chemical Corporation (DB 69-056-6740) make, Dia-ion SK-1BH} is filled, it manufactured active silicic acid aqueous solution.

As for SiO₂ converted concentration in active silicic acid aqueous solution which it acquires as for 4.0 weight%, pH 2.9 was.

In addition, Na₂O converted concentration was 0.1 weight % or less.

[0062]

(シード液の調製)還流器、攪拌機、温度計を備えた 5 リットルのガラス製反応容器中で、500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水を 100 deg C に保ちながら、上記の活性ケイ酸水溶液を 2.0g/分の速度で合計 660g 添加し、シード液を調製した。

該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。

このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表 1 に示す。

[0063]

(シード粒子の成長操作)上記のガラス製反応器中で、1160g の上記シード液に対しアンモニアを 0.015 モル添加し、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、上記の活性ケイ酸水溶液を 2.0g/分の速度で合計 340g 添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 9 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。

該シリカ微粒子懸濁液の pH は 8.5 であり、静置しておくくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

[0064]

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500kg/cm² で 1 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m²)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字

[0062]

In glass reactor of 5 liter which have (Manufacturing seed liquid) reflux condensor、mixer、 thermometer、 distilled water of 500 g was heated to 100 deg C.

While maintaining this hot water at 100 deg C, total 660g it added theabove-mentioned active silicic acid aqueous solution with velocity of 2.0 g/minute, manufactured the seed liquid.

said seed liquid total liquid was viscous and semitransparent semigel condition suspension.

property of seed particle agglomeration ones in this seed liquid is shown in Table 1.

[0063]

In (Growth operation of seed particle) above-mentioned glass reactor, 0.015 mole it added ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 1160 g, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, above-mentioned active silicic acid aqueous solution total 340g was addedwith velocity of 2.0 g/minute.

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at100 deg C, it did 9 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle suspension.

As for pH of said silica fine particle suspension when with 8.5, standing it does, the silica fine particle agglomerate of white did settling.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

[0064]

(wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) above-mentioned silica fine particle suspension one time was treated with treatment pressure 1500 kg/cm² making use of ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

In addition, properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m²) is shown in Table 2.

said silica fine particle coating with degree of high transparency, did not verify either crack of coating layer. which accompanies drying.

In addition, amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquiredwith fully , result of high resolution

結果が得られた。

【0065】

実施例 2

(シード液の調製)実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液 250g を蒸留水で 2 倍に希釈し、これを実施例 1 と同一反応容器中で、2 deg C/分の速度で 100 deg C まで昇温し、その後 200 分間 100 deg C で保持し、シード液を調製した。

該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。

このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表 1 に示す。

【0066】

(シード粒子の成長操作)実施例 1 と同一反応容器中で、500g の上記シード液に対しアンモニアを 0.0075 モル添加し、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 2.0g/分の速度で合計 500g 添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 9 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。

該シリカ微粒子懸濁液の pH は 8.1 であり、静置しておくくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

【0067】

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500kg/cm² で 1 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜の性状(塗工量 23g/m²)を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。

printing.

【0065】

Working Example 2

With distilled water it diluted same active silicic acid aqueous solution 250g as (Manufacturing seed liquid) Working Example 1 in 2 -fold, this in same reactor as Working Example 1, with velocity of 2 deg C per minute the temperature rise did to 100 deg C, after that kept with 200 min 100 deg C, manufactured seed liquid.

said seed liquid total liquid was viscous and semitransparent semigel condition suspension.

property of seed particle agglomeration ones in this seed liquid is shown in Table 1.

【0066】

In same reactor as (Growth operation of seed particle) Working Example 1, 0.0075 mole it added ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 500 g, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 500g was added with velocity of 2.0 g/minute.

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 9 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle suspension.

As for pH of said silica fine particle suspension when with 8.1, standing it does, the silica fine particle agglomerate of white did settling.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

【0067】

(wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) above-mentioned silica fine particle suspension one time was treated with treatment pressure 1500 kg/cm² making use of ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

In addition, properties (coated amount 23g/m²) of said silica fine particle coating is shown in Table 2.

said silica fine particle coating with degree of high transparency, did not verify either crack of coating layer which accompanies drying.

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、若干のインクの溢れが見られたが、塗工量を増量することでインクを全量吸収することが可能であり、高精細な印字結果が得られた。

【0068】

実施例 3

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、1000g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水を 100 deg C に保ちながら強攪拌し、オルトケイ酸テトラエチル〔和光純薬(株)製、純度 95%以上〕を 0.8g/分の速度で合計 150g 添加し、シード液を調製した。

該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。

このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表 1 に示す。

【0069】

(シード粒子の成長操作)実施例 1 と同一反応器中で、1150g の上記シード液に対しアンモニアを 0.006 モル添加して、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、オルトケイ酸テトラエチルを 0.5g/分の速度で合計 70g 添加した。

オルトケイ酸テトラエチルの添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 9 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。

該シリカ微粒子懸濁液の pH は 7.6 であり、静置しておくとも白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

【0070】

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500kg/cm² で 1 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

In addition but, you could see overflow of somewhat ink, regarding inkjet printing which uses this coating, ink total amount is absorbed by fact that increased weight it does coated amount being possible, result of high resolution printing acquired.

[0068]

Working Example 3

In same reactor as (Manufacturing seed liquid) Working Example 1, distilled water of 1000 g was heated to 100 deg C.

While maintaining this hot water at 100 deg C, strong stirring it did, total 150g added ortho tetraethyl silicate {Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make, purity 95 % or more } with velocity of 0.8 g/minute, manufactured the seed liquid.

said seed liquid total liquid was viscous and semitransparent semigel condition suspension.

property of seed particle agglomeration ones in this seed liquid is shown in Table 1.

[0069]

In same reactor as (Growth operation of seed particle) Working Example 1, 0.006 mole adding ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 1150 g, it heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, ortho tetraethyl silicate total 70g was added with velocity of 0.5 g/minute.

After addition ending of ortho tetraethyl silicate, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 9 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle suspension.

As for pH of said silica fine particle suspension when with 7.6, standing it does, the silica fine particle agglomerate of white did settling.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

[0070]

(wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) above-mentioned silica fine particle suspension one time was treated with treatment pressure 1500 kg/cm² making use of ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m^2)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

【0071】

実施例 4

(シード液の調製)実施例 1 と同一反応容器中で、テトラメチルアンモニウムクロリド〔和光純薬(株)製、純度 98%以上〕 2.75mg を混合した 500g の蒸留水を 100 deg C に加温した。

この熱水を 100 deg C に保ちながら、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分 の速度で合計 450g 添加し、シード液を調製した。

該シード液は液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状懸濁液であった。

このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表 1 に示す。

【0072】

(シード粒子の成長操作)実施例 1 と同一反応器中で、 950g の上記シード液に対しアンモニアを 0.0075 モル添加し、 100 deg C に加温した。

このシード液に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 1.5g/分 の速度で合計 350g 添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 3 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。

該シリカ微粒子懸濁液の pH は 7.0 であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

該シリカ微粒子は 1.56ml/g の細孔容積を持ち、非常に多孔質であった。

【0073】

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用

In addition, properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m^2) is shown in Table 2.

said silica fine particle coating with degree of high transparency, did not verify either crack of coating layer which accompanies drying.

In addition, amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

【0071】

Working Example 4

In same reactor as (Manufacturing seed liquid) Working Example 1, tetramethyl ammonium chloride {Wako Pure Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-8875) make, purity 98 % or more } distilled water of 500 g which mix 2.75 mg was heated to 100 deg C .

While maintaining this hot water at 100 deg C , total 450g it added same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 with velocity of 1.5 g/minute , manufactured the seed liquid.

said seed liquid total liquid was viscous and semitransparent semigel condition suspension.

property of seed particle agglomeration ones in this seed liquid is shown in Table 1.

【0072】

In same reactor as (Growth operation of seed particle) Working Example 1, 0.0075 mole it added ammonia vis-a-vis above-mentioned seed liquid of 950 g , heated to 100 deg C .

Vis-a-vis this seed liquid, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 350g was added with velocity of 1.5 g/minute .

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at 100 deg C , it did 3 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle suspension.

As for pH of said silica fine particle suspension when with 7.0, standing it does, the silica fine particle agglomerate of white did settling.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

said silica fine particle was porous very with pore volume of 1.56 ml/g .

【0073】

(wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) above-mentioned silica fine particle suspension one time was treated with treatment pressure 1500 kg/cm^2 making use of ultrahigh

いて処理圧力 1500kg/cm^2 で 1 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m^2)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は実施例 1 で作成したシリカ微粒子塗膜と比較してややヘイズ値が高かった。

また乾燥に伴う塗工層の割れが若干確認されたが、塗工量を減量することで抑制できた。

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

また、塗工量を 16g/m^2 に減量してもインク全量を吸収することが可能であった。

【0074】

実施例 5

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 で作成した、成長操作を終えた後のシリカ微粒子懸濁液 100 重量部に対して、強攪拌条件下で、カチオン性樹脂としてジアリルジメチルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体〔日東紡績(株)製、商品名: PAS-J-81〕の 10%水溶液を 2.5 重量部加えた。

この溶液を超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500kg/cm^2 で 2 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m^2)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。

pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

In addition, properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m^2) is shown in Table 2.

As for said silica fine particle coating haze value was a little high by comparison with the silica fine particle coating which was drawn up with Working Example 1.

In addition crack of coating layer which accompanies drying was somewhat verified, but could be controlled by fact that reduced amount it does coated amount.

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully ,result of high resolution printing.

In addition, reduced amount doing coated amount in 16g/m^2 , it absorbs the ink total amount it was possible .

[0074]

Working Example 5

After it drew up with (wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) Working Example 1, finishing growth operation vis-a-vis silica fine particle suspension 100 parts by weight, under strong stirring condition, 10% aqueous solution of diallyl dimethyl ammonium chloride * acrylamide copolymer {Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make, tradename: PAS-J-81 } 2.5 parts by weight was added as cation resin.

This solution twice was treated with treatment pressure 1500kg/cm^2 making use of the ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

In addition, properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m^2) is shown in Table 2.

said silica fine particle coating with degree of high transparency, did not verify either crack of coating layer which accompanies drying.

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

また、このシリカ微粒子塗膜は混合したカチオン樹脂によりカチオン性に変性されているため、インクの定着性が高く、インクジェット印刷後の塗膜を蒸留水中に浸してもインクの蒸留水中への拡散現象が見られなかった。

【0075】

実施例 6

(シード粒子の成長操作)実施例 1 と同一反応容器中で、実施例 4 で作成したシード液 950g に対しアンモニア 0.003 モルを添加し、100 deg C に加温した。

このシード液に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液を 2.0g/分の速度で合計 550g 添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 3 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。

シリカ微粒子懸濁液の pH は 7.3 であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

該シリカ微粒子は 1.51ml/g の細孔容積を持ち、非常に多孔質であった。

【0076】

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液 100 重量部に対して、強攪拌条件下で、カチオン性樹脂としてジアリルジメチルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体〔日東紡績(株)製、商品名:PAS-J-81〕の 10%水溶液を 2.5 重量部加えた。

この溶液を超高压ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザーM110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500kg/cm² で 2 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m²)の性

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully ,result of high resolution printing.

In addition, as for this silica fine particle coating because modified it is done in the cation with cation resin which is mixed, fixing property of ink was high,soaking coating after inkjet printing in distilled water, could not see the scattering phenomena to in distilled water of ink.

【0075】

Working Example 6

In same reactor as (Growth operation of seed particle) Working Example 1, it added ammonia 0.003 mole vis-a-vis the seed liquid 950g which was drawn up with Working Example 4, heated to 100 deg C.

Vis-a-vis this seed liquid, same active silicic acid aqueous solution as Working Example 1 total 550g was added with velocity of 2.0 g/minute.

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at 100 deg C, it did 3 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle suspension.

As for pH of silica fine particle suspension when with 7.3, standing it does, the silica fine particle agglomerate of white did settling.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

said silica fine particle was porous very with pore volume of 1.51 ml/g.

【0076】

Vis-a-vis (wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) above-mentioned silica fine particle suspension 100 parts by weight, under strong stirring condition, 10%aqueous solution of diallyl dimethyl ammonium chloride * acrylamide copolymer {Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make, tradename:PAS-J-81 } 2.5 parts by weight was added as cation resin.

This solution twice was treated with treatment pressure 1500 kg/cm² making use of the ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

In addition, properties of said silica fine particle coating

状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜はややヘイズ値が高かったが、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。

この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

塗工量を 16g/m^2 に減量してもインクを全量吸収することが可能であった。

また、このシリカ微粒子塗膜は混合したカチオン樹脂によりカチオン性に変性されているため、インクの定着性が高く、インクジェット印刷後の塗膜を蒸留水中に浸してもインクの蒸留水中への拡散現象が見られなかった。

【0077】

実施例 7

(シード液の成長操作)実施例 1 と同一反応容器中で、実施例 1 で作成したシード液 1160g を 100 deg C に加温した。

このシード液に対して、実施例 1 と同じ活性ケイ酸水溶液 340g にアンモニア 0.015 モルを添加した溶液を、 2.0g/分 の速度で添加した。

活性ケイ酸水溶液の添加終了後、そのまま溶液を 100 deg C に保って 3 時間加熱還流を行い、シリカ微粒子懸濁液を得た。

シリカ微粒子懸濁液の pH は 7.8 であり、静置しておくと白色のシリカ微粒子凝集物が沈降した。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

【0078】

(シリカ微粒子懸濁液の湿式粉碎処理及びシリカ微粒子塗膜の作成)上記のシリカ微粒子懸濁液を超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500kg/cm^2 で 1 回処理し、コロイド状のシリカ微粒子分散液を得た。

この分散液は 1 月間室温で静置しても全く沈殿物を生じず、安定であった。

該シリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m^2)の性状を表 2 に示す。

(coated amount 23g/m^2) is shown in Table 2.

said silica fine particle coating haze value was high a little, but you did not verify either crack of coating layer which accompanies drying.

amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

reduced amount doing coated amount in 16 g/m^2 , total amount it absorbs ink it was possible .

In addition, as for this silica fine particle coating because modified it is done in the cation with cation resin which is mixed, fixing property of ink was high, soaking coating after inkjet printing in distilled water, could not see the scattering phenomena to in distilled water of ink.

[0077]

Working Example 7

In same reactor as (Growth operation of seed liquid) Working Example 1, seed liquid 1160g which was drawn up with Working Example 1 was heated to 100 deg C .

Vis-a-vis this seed liquid, as Working Example 1 solution which adds ammonia 0.015 mole to same active silicic acid aqueous solution 340g, was added with velocity of 2.0 g/minute .

After addition ending of active silicic acid aqueous solution, maintaining solution that way at 100 deg C , it did 3 hours heating and refluxing, acquired silica fine particle suspension.

As for pH of silica fine particle suspension when with 7.8, standing it does, the silica fine particle agglomerate of white did settling.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

[0078]

(wet milling treatment of silica fine particle suspension and compilation of silica fine particle coating) above-mentioned silica fine particle suspension one time was treated with treatment pressure 1500 kg/cm^2 making use of ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }, silica fine particle dispersed liquid of colloidal was acquired.

This dispersion standing doing with one month room temperature, completely, did not cause precipitate, it was a stability.

property of said silica fine particle is shown in Table 1.

In addition, properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m^2) is shown in Table 2.

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層の割れも確認されなかった。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷におけるインク吸収量は十分であり、高精細な印字結果が得られた。

【0079】

比較例 1

(シード液の調製)活性ケイ酸水溶液の添加量を合計 660g から 420g に減量したこと以外は実施例 1 と同一の方法でシード液を調製した。

このシード液は若干の青みを帯びた透明な低粘度溶液であり、コロイド状溶液であった。

このシード液中のシード粒子凝集物の物性を表 1 に示す。

【0080】

(シード粒子の成長操作及びシリカ微粒子塗膜の作成)実施例 1 と同一反応容器中で、920g の上記シード液を使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法でシード粒子の成長操作を行った。

成長操作後の溶液は、青みを帯びた透明な低粘度溶液であり、pH は 8.0 であった。

この溶液に含まれるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 72nm と小さく、静置しておいてもシリカ微粒子凝集物の沈降は確認されなかった。

この溶液に含まれるシリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

該シリカ微粒子の細孔容積は 0.84ml/g と少なかった。

該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m²)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は乾燥に伴う塗工層割れは見られなかったが、インクジェット印刷を行った際のインク吸収量は少なく、インクが多くあふれたため画像が破綻した。

【0081】

比較例 2

0.015 モルのアンモニア添加をシード液の調製後ではなく、シード液の調製時において加熱した蒸留水に最初に添加したこと以外は実施例 1 と同一の方法でシード液の調製及び成長操作

said silica fine particle coating with degree of high transparency, did not verify either crack of coating layer which accompanies drying.

In addition, amount of absorbed ink in inkjet printing which uses this coating acquired with fully, result of high resolution printing.

[0079]

Comparative Example 1

addition quantity of (Manufacturing seed liquid) active silicic acid aqueous solution from total 660g in 420 g other than the thing which reduced amount is done seed liquid was manufactured with same method as Working Example 1.

This seed liquid with transparent low viscosity solution which has somewhat bluish, was colloidal solution.

property of seed particle agglomeration ones in this seed liquid is shown in Table 1.

[0080]

In same reactor as (Growth operation of seed particle and compilation of silica fine particle coating) Working Example 1, other than thing which uses the above-mentioned seed liquid of 920 g growth operation of seed particle was done with method which is similar to Working Example 1.

As for solution after growth operating, with transparent low viscosity solution which has the bluish, as for pH 8.0 was.

average secondary particle diameter of silica fine particle which is included in this solution 72 nm was small, standing doing, did not verify settling of silica fine particle agglomerate.

property of silica fine particle which is included in this solution is shown in the Table 1.

pore volume of said silica fine particle 0.84 ml/g was little.

properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m²) is shown in Table 2.

As for said silica fine particle coating coating layer crack which accompanies drying was not seen, but case where inkjet printing was done because amount of absorbed ink was little, ink overflowed mainly, image failed.

[0081]

Comparative Example 2

0.015 ammonia addition of mole it was not after manufacturing the seed liquid, other than thing which adds to distilled water which is heated in when manufacturing seed liquid first manufacturing and growth operation of seed liquid

を行った。

成長操作後の溶液は、若干の青みを帯びた透明な低粘度溶液であり、pH は 7.0 であった。

この溶液に含まれるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 22nm と小さく、静置しておいてもシリカ微粒子凝集物の沈降は確認されなかった。

この溶液に含まれるシリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

該シリカ微粒子の細孔容積は 0.39ml/g と非常に少なかった。

該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23g/m²)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は高透明度であり、乾燥に伴う塗工層割れも見られなかったが、この塗膜を用いたインクジェット印刷においては、インクがほとんど吸収されず、インクジェット受容層としては不適であった。

【0082】

比較例 3

0.015 モルのアンモニア添加を行わなかったこと以外は実施例 1 と同一の方法でシード液の調製及び成長操作を行った。

成長操作後の懸濁液は、液全体が粘稠かつ半透明な半ゲル状であり、pH は 3.5 であった。

この溶液に含まれるシリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

該シリカ微粒子の細孔容積は 0.70ml/g と少なく、また比表面積が 782m²/g と非常に大きく、十分にシリカ微粒子が成長していなかった。

またこのシリカ微粒子懸濁液を実施例 1 と同様の方法で湿式粉碎処理すると、懸濁液は均一なコロイド状のシリカ微粒子分散液となったが、この分散液はほとんど濃縮することができず、約 5% で溶液全体がゲル化した。

該シリカ微粒子の塗膜の物性を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は乾燥割れによって塗工層がほとんど剥離し、塗膜を作成することが不可能であった。

【0083】

比較例 4

were done with same method as Working Example 1.

As for solution after growth operating, with transparent low viscosity solution which has the somewhat bluish, as for pH 7.0 was.

average secondary particle diameter of silica fine particle which is included in this solution 22 nm was small, standing doing, did not verify settling of silica fine particle agglomerate.

property of silica fine particle which is included in this solution is shown in the Table 1.

pore volume of said silica fine particle 0.39 ml/g and was little very.

properties of said silica fine particle coating (coated amount 23g/m²) is shown in Table 2.

said silica fine particle coating was not seen with degree of high transparency, coating layer crack which accompanies drying, but ink was not for most part absorbed regarding inkjet printing which uses this coating, it was unsuitable as the inkjet receiving layer.

[0082]

Comparative Example 3

0.015 Other than thing which did not add mole ammonia manufacturing and growth operation of seed liquid were done with the same method as Working Example 1.

As for suspension after growth operating, total liquid was in viscous and semitransparent semigel condition, as for pH 3.5.

property of silica fine particle which is included in this solution is shown in the Table 1.

pore volume of said silica fine particle 0.70 ml/g was little, in addition specific surface area 782 m²/g and was very large, silica fine particle did not grow in fully.

In addition when this silica fine particle suspension wet milling is treated with method which is similar to Working Example 1, suspension became silica fine particle dispersed liquid of uniform colloidal, but concentrates this dispersion for most part not to be possible, whole solution gelation did with approximately 5%.

property of coating of said silica fine particle is shown in Table 2.

As for said silica fine particle coating coating layer peeled off for most part with the check, coating is drawn up was impossible.

[0083]

Comparative Example 4

水ガラスに珪酸を添加して生成する沈降シリカである含水非晶質シリカ〔ファインシール X-60、トクヤマ(株)製、平均二次粒径 $11.3 \mu\text{m}$ 〕5 重量部に蒸留水 95 重量部を混合したシリカ微粒子懸濁液を、超高圧ホモジナイザー〔みづほ工業(株)製、マイクロフルイダイザー M110-E/H 型〕を用いて処理圧力 1500 kg/cm^2 で湿式粉碎処理を行った。

このシリカ微粒子懸濁液は、2 回の粉碎処理後も静置しておくとしりカ微粒子の沈降が見られ、10 回処理することで沈降物のないシリカ微粒子分散液となった。

しかし、この溶液を 1 月間室温で静置すると、シリカ微粒子の白色沈殿を生じていた。

該分散液に含まれるシリカ微粒子の物性を表 1 に示す。

また、該シリカ微粒子塗膜(塗工量 23 g/m^2)の性状を表 2 に示す。

該シリカ微粒子塗膜は、透明であったが若干の乾燥割れを生じた。

また、この塗膜を用いたインクジェット印刷においてはインクのあふれが全体的に目立った。

【0084】

【表 1】

| | シード粒子の性状 | | | 成長粉砕後又は湿式粉碎処理前のシリカ微粒子の性状 | | | 湿式粉碎後のシリカ微粒子の性状 | | | |
|------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|
| | 比表面積 (m^2/g) | 細孔容積 (ml/g) | 細孔径 (nm) | 比表面積 (m^2/g) | 細孔容積 (ml/g) | 細孔径 (nm) | 平均二次 粒子径 (nm) | 比表面積 (m^2/g) | 細孔容積 (ml/g) | 細孔径 (nm) |
| 実施例1 | 782 | 0.50 | <4 | 281 | 1.34 | 21 | 142 | 283 | 1.18 | 18 |
| 実施例2 | 1093 | 0.70 | <4 | 268 | 1.13 | 18 | 170 | 282 | 1.02 | 16 |
| 実施例3 | 470 | 1.38 | 18 | 280 | 1.35 | 18 | 176 | 274 | 1.27 | 16 |
| 実施例4 | 784 | 0.68 | 4 | 229 | 1.58 | 30 | 195 | 220 | 1.28 | 25 |
| 実施例5 | 782 | 0.50 | <4 | 291 | 1.34 | 21 | 285 | 257 | 1.07 | 20 |
| 実施例6 | 784 | 0.68 | 4 | 235 | 1.51 | 30 | 494 | 188 | 1.07 | 24 |
| 実施例7 | 782 | 0.50 | <4 | 278 | 1.25 | 18 | 150 | 280 | 1.15 | 18 |
| 比較例1 | 832 | 0.60 | <4 | 255 | 0.84 | 14 | - | - | - | - |
| 比較例2 | - | - | - | 230 | 0.89 | 7 | - | - | - | - |
| 比較例3 | 788 | 0.48 | <4 | 782 | 0.70 | <4 | 181 | 780 | 0.87 | <4 |
| 比較例4 | - | - | - | 280 | 1.59 | 25 | 114 | 284 | 1.01 | 14 |

Adding mineral acid to water glass, it treated wet milling with treatment pressure 1500 kg/cm^2 the containing water amorphous silica which is a precipitated silica which it forms {Finesil X-60、Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) Ltd. make, even secondary particle diameter $11.3 \mu\text{m}$ } silica fine particle suspension which mixes the distilled water 95 parts by weight to 5 parts by weight, making use of ultrahigh pressure homogenizer {Mizuho Kogyo KK make and Microfluidizer M110-E/H form }.

As for this silica fine particle suspension, when also rear of pulverizing process of twice does standing, you could see settling of silica fine particle, 10 times you became silica fine particle dispersed liquid which does not have precipitate by fact that it treats.

But, when this solution standing is done with one month room temperature, white precipitate of silica fine particle was caused.

property of silica fine particle which is included in said dispersion is shown in the Table 1.

In addition, properties of said silica fine particle coating (coated amount 23 g/m^2) is shown in Table 2.

said silica fine particle coating was transparent, but somewhat check was caused.

In addition, overflow of ink was conspicuous in entire regarding inkjet printing which uses this coating.

【0084】

【Table 1】

【0085】

[0085]

【表 2】

[Table 2]

| | シリカ微粒子塗膜の品質 | | | |
|------|-------------|------|--------------|------------|
| | インク 吸収性 | ひび割れ | 光線透過率 (%) | ヘイズ (%) |
| 実施例1 | 5 | 5 | 92 | 14 |
| 実施例2 | 4 | 5 | 90 | 16 |
| 実施例3 | 5 | 5 | 90 | 18 |
| 実施例4 | 5 | 4 | 88 | 31 |
| 実施例5 | 5 | 5 | 90 | 20 |
| 実施例6 | 5 | 5 | 88 | 28 |
| 実施例7 | 5 | 5 | 93 | 13 |
| 比較例1 | 2 | 5 | 88 | 21 |
| 比較例2 | 1 | 5 | 91 | 8 |
| 比較例3 | - | 1 | - | - |
| 比較例4 | 3 | 4 | 89 | 22 |

【0086】

[0086]

表1及び表2から明らかなように、実施例で得られるシリカ微粒子はいずれも細孔容積が大きいだけでなく、塗膜のインク吸収性が特に良好であり、インクジェット用紙向けとして好ましい品質を有している。

In order to be clear from Table 1 and Table 2, silica fine particle which is acquired with Working Example in each case pore volume not only large, ink absorbancy of the coating especially being satisfactory, has had desirable quality as for inkjet paper.

市販の含水非晶質シリカを湿式粉碎して得られたシリカ微粒子は、細孔容積では本発明の実施例と同程度であるが、塗膜のインク吸収性が大幅に劣るものであった。

wet milling doing commercial containing water amorphous silica, silica fine particle which it acquires with pore volume is Working Example and same extent of this invention, but ink absorbancy of coating greatly those which are inferior.

このことは本発明のシリカ微粒子と該含水非晶質シリカの湿式粉碎物が異なっていることを示している。

This silica fine particle of this invention and wet milling ones of said containing water amorphous silica differ, it has shown.

【0087】

[0087]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明で製造されるシリカ微粒子分散液は、一次粒子が凝集して形成された極微な多孔質二次粒子がコロイド状に分散したシリカ微粒子分散液である。

silica fine particle dispersed liquid which is produced with this invention, primary particle cohering, is silica fine particle dispersed liquid which infinitesimal porous secondary particle which was formed disperses to colloidal.

このようなシリカ微粒子分散液は、基材に塗布・乾燥して形成された塗膜は、インク吸収性が良好であり、インクジェット用紙向けとして好ましい品質を有している。

amount of absorbed ink be able to do, in for example inkjet

乾燥させることにより、多孔質で透明な塗膜を形成することができ、例えば、インクジェット記録紙におけるインク受容層に用いることにより、インク吸収量が多く色濃度の高い受容層を形成することができる。

recording paper by using for the ink-receiving layer where, to be many can form receiving layer where color concentration is high this kind of silica fine particle dispersed liquid, forms transparent coating with porous coating fabric * by drying in substrate.

